

**Blitzlichtphotolyse von Sila- und 1.3-Disila-
Cyclobutanen**

**Zur Kenntnis der
Silicium – Kohlenstoff – Doppelbindung**

Hartmut Schneider

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551922_0062

DISSERTATIONS— UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Blitzlichtphotolyse von
Sila- und 1,3-Disila-Cyclobutanen

Zur kenntnis der
Silicium - Kohlenstoff - Doppelbindung

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Hartmut Schneider

aus
Herzhausen

1974



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr. Karl Ludwig Kompa
2. Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 3. 1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Verfasser: Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h.

Druckort: Berlin

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit des Krieges (1941-1945) im Auftrag des Reichsministeriums für Volksbildung und Erziehung erstellt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1969 bis April 1973 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Priv.-Doz.Dr. Karl Ludwig Kompa

durchgeführt.

Herrn Dr. Kompa danke ich für anregende Diskussionen, sein stetes Interesse und seine wohlwollende persönliche Förderung.

Herrn Prof.Dr. Heinrich Nöth sei für sein förderndes Interesse gedankt.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, besonders den Herren Dr.Jochen Wanner und Dipl.-Chem.Peter Gensel, danke ich für ihre Hilfe bei der Planung und Ausführung der Experimente.

Herr Dr.Peter Schuler am Institut für Radiochemie der Technischen Universität München hat die GC-MS-Analyse durchgeführt, für diese freundschaftliche Unterstützung sei ihm herzlich gedankt.

Dank der freundlichen Erlaubnis von Herrn Dr.S.Witkowski war es mir möglich, Geräte des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik benutzen zu dürfen. Herr R.C.Kunze vom gleichen Institut entwickelte und baute für uns die spektroskopische Blitzlampe.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr.Jürgen Kroner am hiesigen Institut, der die CNDO/2-CI-Rechnungen durchgeführt hat, und Herrn Dr.Helmut Kaiser, der die Vakuum-UV-Spektren aufnahm.

Herr Glasbläsermeister Arno Ochs löste in hervorragender Weise und steter Hilfsbereitschaft apparative Probleme.

Die Untersuchungen wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

Allen Genannten und nicht zuletzt den Angestellten des Instituts möchte ich für ihre Mithilfe herzlich danken.

Inhaltsübersicht

Seite

1	<u>Einführung</u>	1
2	<u>Experimentelles</u>	5
2.1	<u>Verbindungen</u>	5
2.1.1	Darstellung	5
2.1.2	GC- und MS-Untersuchungen	7
2.1.3	UV-Spektren	9
2.2	<u>Die Blitzphotolyseapparatur</u>	11
2.2.1	Die Photolyseblitzlampe	13
2.2.2	Lichtquellen zur UV-Absorptionsmessung	15
2.2.3	Registrierung des Absorptionsspektrums	18
2.2.4	Küvette und Vakuumapparatur	21
3	<u>Beschreibung der Meßergebnisse</u>	22
3.1	<u>Photographische UV-Spektren nach dem Photolyse-</u> <u>blitz</u>	22
3.2	<u>Produktanalyse</u>	24
3.2.1	Qualitative GC- und MS-Analyse	25
3.2.1.1	Zur Aussagekraft der GC- und MS-Analyse	25
3.2.1.2	1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1) .	28
3.2.1.3	1.1-Dimethylsilacyclobutan (II/1)	46
3.2.1.4	Silacyclobutan (III/1)	54
3.2.1.5	Chlormethylsilan (VII)	58
3.2.2	Abfangversuche	59
3.2.2.1	I/1 und Methanol	60
3.2.2.2	I/1 und Wasser	62
3.2.2.3	I/1 und Alkene	63
3.2.2.4	II/1 und Methanol	64
3.2.3	Quantitative Produktanalyse	65
3.2.3.1	Absorbierte Lichtmenge	65
3.2.3.2	Quantenausbeute im System I/1	68
3.2.3.3	Quantenausbeute im System I/1 und Methanol	71
3.2.3.4	Quantenausbeute im System II/1 mit und ohne Methanol	72

	Seite
3.3	<u>Kinetische Extinktionsmessungen</u> 74
3.3.1	1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1) 75
3.3.1.1	Übersicht 75
3.3.1.2	I/1-Methanol-Argon-Mischungen. Beschreibung durch funktionale Zusammenhänge 81
3.3.1.2.1	Anfangextinktion 81
3.3.1.2.2	Endextinktion 84
3.3.1.2.3	Das Minimum der zeitlichen Extinktionsänderung 87
3.3.1.2.4	Die Extinktion-Zeit-Kurven 90
3.3.1.3	Zusammenfassung 97
3.3.2	1.1-Dimethylsilacyclobutan 98
3.3.3	Silacyclobutan 102
4	<u>Vergleichende Diskussion verschiedener kinetischer Schemata</u> 103
4.1	Reaktion ohne Methanol 105
4.1.1	Ein kurzlebiges Molekül 105
4.2	Reaktion mit Methanol 105
4.2.1	Ein kurzlebiges Molekül 105
4.2.2	Zwei kurzlebige Moleküle 107
5	<u>Diskussion des Ergebnisses</u> 110
5.1	Zusammenfassung publizierter Ergebnisse zum Silaalken-Problem 110
5.2	Silaäthylen 116
5.3	2-Silaisobuten 117
5.4	Höher substituierte Silaäthylene 126
6	<u>Zusammenfassung</u> 134
	<u>Literaturverzeichnis</u> 137

1. Einführung

" Auf Grund der Beobachtung, daß Diarylmonoalkylcarbinole außerordentlich leicht Wasser abspalten und in asymmetrische Diaryläthylene übergehen, haben wir versucht, auf analogem Weg aus Diphenylmethylsilicol ein Siliciumkohlenstoffäthylene zu erhalten,



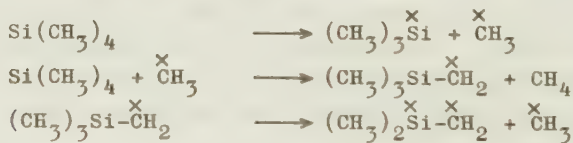
was auch leicht gelang. Die so erhaltene Silicium-Kohlenstoffdoppelbindung unterscheidet sich ganz wesentlich von der Kohlenstoffdoppelbindung. Sie zeigt nämlich die zwei allgemeinsten Reaktionen von Kohlenstoffdoppelbindungen (Addition von Brom und Entfärbung alkalischer Permanganatlösung) nicht, ...". So berichtete W.Schlenk 1912 in den Annalen der Chemie ¹⁾.

Diese Arbeit steht am Anfang der Suche nach chemischen Verbindungen mit (p-p) π -SiC-Bindungen. Auch wenn es sich bei der Substanz, die Schlenk und Renning bei der Destillation des Silanols erhielten, nicht um das 1.1-Diphenylsilaäthylene handelte ²⁾ (F.S.Kipping, 1927), so wird doch das Prinzip der Syntheseplanung noch heute angewandt, man orientiert sich an der Chemie analoger Kohlenstoffverbindungen.

Bisher ist es nicht gelungen, bei Raumtemperatur haltbare Verbindungen mit einer (p-p) π -Bindung zum Silicium zu synthetisieren ³⁾. Eine gewisse Stabilität in diesem Temperaturbereich scheint die Verbindung F_2SiS zu besitzen, über die M. Weidenbruch berichtete ⁴⁾; die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieses Moleküls sind im einzelnen nicht veröffentlicht worden. Gut charakterisiert sind Siliciummonoxid, SiO , bei $\sim 1000^\circ\text{C}$ in der Gasphase (UV-Spektrum) ⁵⁾ und Iminosilicium, HNSi , bei 4°K in der Argon-Matrix (IR-Spektrum) ⁶⁾.

K.S.Pitzer sah den Grund für die geringe Stabilität solcher Bindungen in der größeren zwischenatomaren Abstoßung durch gefüllte innere Schalen und daraus resultierender schlechterer Orbitalüberlappung ⁷⁾. R.S.Mulliken berechnete π -Überlappungsintegrale für 2p- und 3p-Orbitale und erhielt bei gleichem reduziertem zwischenatomaren Abstand $R/2r$ (R =Atomabstand, r =Atomradius) kleinere Werte für $\text{Si}=\text{Si}$ im Vergleich zu $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen ⁸⁾. Einen weiteren Grund sah Mulliken in der Stabilisierung von Einfachbindungen der Elemente der 3. Periode durch (p-d) π -Wechselwirkung ⁹⁾.

In neuerer Zeit häufen sich die Hinweise, daß Silaäthylene, daneben auch Disilaäthylene und Silanone als kurzlebige Reaktionszwischenstufen in der Chemie des Siliciums durchaus in Betracht zu ziehen sind. Die umfangreichen Produktuntersuchungen von G.Fritz und Mitarbeitern an Pyrolysaten der Methyl- und Methylchlorsilane dürften die Aufmerksamkeit in diese Richtung gelenkt haben. Die Autoren vermuteten intermediäres Auftreten von $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Molekülen oder -Radikalen insbesondere aufgrund der hohen Bildungstendenz des 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutans ^{10,11)} und formulierten den folgenden Radikalmechanismus ^{12,13)}



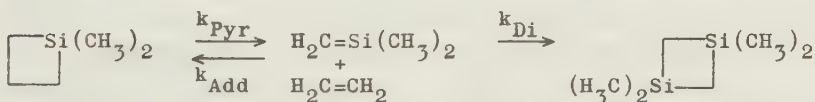
gefolgt von u.a.:



Diese Erklärung konnte durch kinetische Verfolgung der $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -Pyrolyse ¹⁴⁾ von B.G.Gowenlock et al. und eine entsprechende Studie der $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ -Pyrolyse ¹⁵⁾ von I.M.T.Davidson et al. bestätigt werden.

J.Laane fand, daß Silacyclobutan nach Elektronenstoß im Massenspektrometer mit hoher Ausbeute in das Radikalkation des Silaäthylens und Äthylen zerfällt ¹⁶⁾ (dazu s.a. Abs. 3.2.1.4).

M.C.Flowers und L.E.Gusel'nikov gelang es, durch eine kinetische Studie der Gasphasenpyrolyse von 1.1-Dimethylsilacyclobutan überzeugungskräftige Daten zur Existenz des 2-Silaisobutens zu ermitteln ¹⁷⁾. Sie bestimmten u.a. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Dimerisation zu Äthylen-Addition, gemäß dem Reaktionsschema:



In Absatz 5.1 werden die Arbeit dieser Autoren wie auch in der Folge publizierte experimentelle und theoretische Ergebnisse ausführlicher referiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch direkte spektroskopische Beobachtung zur Kenntnis der (p-p) π -SiC-Bindung beizutragen. Präparative Synthese einer durch Substituenteneinflüsse stabilisierten Substanz erschien wenig aussichtsreich, da selbst die Größenordnungen der betreffenden Reaktionskonstanten unbekannt waren. Zwei experimentelle Möglichkeiten bieten sich an: Verzögerung der Abreaktion des kurzlebigen Moleküls durch Tieftemperaturtechnik (IR-Spektroskopie in einer Edelgasmatrix) oder rasche Registrierung des UV-Absorptionsspektrums durch Blitzspektroskopie.

Kritisch ist in jedem Fall die Erzeugung einer ausreichenden Konzentration des reaktiven Materials genügender optischer Reinheit, d.h. ein optisches Fenster muß zur Verfügung stehen. Die geringere Bandenbreite ist sicherlich ein Vorteil der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie, die Kombination dieser Technik mit der Pyrolyse von 1.1-Dimethylsila-

cyclobutan, durchgeführt ¹⁸⁾ von T.J.Barton und C.L.McIntosh, führte auch bereits zu ersten Erfolgen (s. Abs. 5.1).

Wir wählten die zweite Technik, kombiniert mit Blitzphotolyse von Silacyclobutanen bei Raumtemperatur in der Gasphase. Zusätzlich zur spektralen Information können mit dieser Methode diffusionsunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Die Wahl fiel um so leichter, als in unserer Arbeitsgruppe bereits Erfahrung mit der Technik der Blitzphotolyse bestand (s. Abs. 2.2). Pyrolyse ¹⁹⁾, Elektro-
nenstoßanregung ²⁰⁾ und Photolyse ²¹⁾ von Cyclobutan liefert Äthylen. Nach den bisherigen Ergebnissen (s.o.) lag es deshalb nahe, in Analogie zum Cyclobutan (s. Abs. 5.4) auch für Silacyclobutane Photolyse in Silaäthylene anzunehmen. Die UV-Spektren niedrig substituierter Vertreter dieser Verbindungsklasse (Abs. 2.1.3) ermöglichten einerseits Anregung mit mäßig energiereichen Photonen ($\sim 2000 \overset{0}{\text{\AA}}$), dies sollte sich selektierend auf mögliche Primärprozesse auswirken (O.P.Strausz et al. fanden einen solchen Effekt bei der Photolyse des verwandten Methylsilans ²²⁾), andererseits wurde angenommen, daß die UV-Absorptionen genügend kurzwellig einsetzen, um ungestörte Beobachtung der Zwischenstufen im längerwelligen Spektralbereich zu ermöglichen.

Leider konnte die letzte Vermutung nicht bestätigt werden (Abs. 3.1). Deshalb erwies es sich als notwendig, nach einer Produktanalyse (Abs. 3.2) über die zeitliche Änderung der Extinktion (Abs. 3.3; Diskussion des kinetischen Modells Abs. 4) indirekt auf die langwelligen UV-Absorptionsflanken (Abs. 5.3 u. 5.4) der kurzlebigen Moleküle zu schließen. Neben der Photofragmentierung wurde auf Photoisomerisierung zu teilweise ebenfalls kurzlebigen Molekülen geschlossen. Das UV-Spektrum des 2-Silaisobutens kann daher nur indirekt angegeben werden, deutlicher tritt seine Reaktivität zu Tage.

2. Experimentelles

2.1. Verbindungen

Die Auswahl der zur photolytischen Erzeugung von Silaäthylene potentiell geeigneten Verbindungen wurde gemäß den oben kurz diskutierten Erfahrungen getroffen. Folgende Auswahl-Kriterien mußten abgeschätzt werden: Ausreichender Dampfdruck, geeignetes UV-Spektrum, möglichst geringe Absorption der photolytischen Beiprodukte (z.B. Äthylen aus II/1), Vermeidung photochemisch initiiertter radikalischer Prozesse und nicht zuletzt möglichst niedrige Reaktionsenthalpie der gewünschten Fragmentierung.

2.1.1 Darstellung

Die Darstellung der Substanzen folgte bekannten Vorschriften und sei hier nur kurz skizziert. Die Identität wurde durch Übereinstimmung der Siedepunkte, IR-, NMR- und MS-Daten mit den Literaturangaben sichergestellt (MS-Daten Abs. 3.2.1). Auf Optimierung der Ausbeuten wurde verzichtet (sie sind insbesondere bei den Grignardreaktionen niedrig ~30%, s. dazu ²³⁾), da das Reinheitskriterium im Vordergrund stand. Die Verbindungen I/1-III/1 und die Vergleichssubstanzen außer I/4, wurden durch präparative Gaschromatographie (Säulenfüllung Squalan), die übrigen durch fraktionierte Kondensation oder Drehbandkolonnendestillation gereinigt. Die Angabe der Verunreinigung beruht auf der GC-MS-Analyse, der Reinheitsgrad wurde gaschromatographisch ermittelt.

Verbindungen für die Blitzphotolyse:

I/1 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan,
 $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ ²⁴⁾ X(Photochlorierung ²⁶⁾ $\rightarrow$
 $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{Mg}/\text{THF}) \rightarrow \text{I}/1$ ²⁵⁾, Kp. 118° vor GC.
 Reinheit $\geq 99.9\%$, Spuren von I/4, I/2 und I/13, die beiden letzten Substanzen sind nur im Gesamtmassenspektrum bei hoher Verstärkung nachweisbar.

II/1 1.1-Dimethylsilacyclobutan, $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ²³⁾
 $\text{IV}(\text{CH}_3\text{MgBr}/\text{Et}_2\text{O}) \rightarrow \text{II}/1$, Kp. 79-81° vor GC
 Reinheit $\geq 98\%$, Verunreinigung $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

- III/1 Silacyclobutan, $(\text{CH}_2)_3\text{SiH}_2$
 $\text{IV}(\text{LiAlH}_4/\text{Bu}_2\text{O}) \rightarrow \text{III/1 }^{16})$, Kp. 41° vor GC
 Reinheit = 97%, Verunreinigung $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiH}_3$, trotz Sig-
 naltrennung keine Verbesserung dieses Reinheitsgrades
 durch GC.
- IV 1.1-Dichlorsilacyclobutan, $(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2$
 $\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{HSiCl}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6) \rightarrow \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3(\text{Mg}/\text{Et}_2\text{O})$
 $\rightarrow \text{IV }^{16})$, Kp. $112-115^\circ$
 Reinheit $\sim 94\%$, Verunreinigung Et_2O .
- VII Chlormethylsilan, $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$
 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2] \rightarrow \text{ClCH}_2\text{SiCl}_3(\text{LiAlH}_4/\text{Bu}_2\text{O})$
 $\rightarrow \text{VII }^{27})$, Kp. $30.0-30.5^\circ$.
- VIII Trimethylsilan, $\text{X}(\text{LiAlH}_4/\text{Bu}_2\text{O}) \rightarrow \text{VIII }^{16})$.
- IX Trimethylfluorsilan, $\text{X}(\text{SbF}_3/\text{m-Xylol}) \rightarrow \text{IX }^{16})$.
- X Trimethylchlorsilan, aus technischem Produkt
 VII-X Reinheit $>95\%$ nach NMR
- XI Tetramethylsilan, "Uvasol" Merck
- XII Azomethan, $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}(\text{HgO}/\text{NaOH}) \rightarrow \text{XII }^{28})$,
 Reinheitskontrolle durch MS.

Vergleichssubstanzen:

- I/2 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-1.3-trisilacyclohexan,
 $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3^{24})$, Nebenprodukt von I/1, Kp. $106 - 109^\circ/$
 46 Torr vor GC, Reinheit $\geq 95\%$.
- V/1 Trimethylmethoxysilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$
 $\text{X}(\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}) \rightarrow \text{V/1}$, nach quantitativem Verbrauch
 von X GC-Reinigung, Reinheit $\geq 98\%$.
- V/2 Trimethylsilylmethyl-dimethylmethoxysilan,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$
 I/1 (katal. NaOCH_3 in CH_3OH bei -40° unter Partialdruck,
 dann bei 20° gerührt) $\rightarrow \text{V/2}$, Reinheit $>99\%$, keine GC-
 und MS-nachweisbaren Verunreinigungen
 $^1\text{H-NMR}$ -Signale der bisher nicht beschriebenen Verbindung
 $\tau = 6,50(3\text{H})$, $\tau = 9,97(6\text{H})$, $\tau = 10,01(9\text{H})$, $\tau = 10,18 \text{ ppm}$
 (2H) (TMS externer Standard, LM CCl_4 , 60 MHz).

I/4 Hexamethyldisiloxan und Trimethylsilanol wurden dankenswerterweise von Herrn Dr.W.Uhlenbrock zur Verfügung gestellt.

Der Versuch weitere Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der allein durch MS-Analyse nachgewiesenen Nebenprodukte auf photochemischem Weg herzustellen, wurde aufgegeben. Verbindung III/1 liefert bei Photolyse interessante, anderweitig bisher nicht dargestellte Verbindungen. Mit Hilfe der 1849 Å-Resonanzlinie einer Hg-Niederdrucklampe und einer N_2 -gespülten Suprasilküvette wurde versucht, eine für die präparative GC-Trennung ausreichende Produktanreicherung zu erzielen. Trotz 150stündiger Bestrahlung konnten keine zur Analyse ausreichenden Stoffmengen isoliert werden. Ursache war die nicht vermeidbare Fensterverschmutzung durch Polymere.

Abfangreagenzien und Gase:

Methanol, "Uvasol" Merck; Argon, reinst, Linde; Äthen, Propen, Butan und Distickstoffoxyd jeweils $\geq 99\%$ rein, Schuchardt (Matheson Gas Products); Bromwasserstoff aus KBr (analysenrein) und P_2O_5/H_2O .

Vor der Photolyse wurden sämtliche Komponenten der Gasmischungen durch wiederholtes Einfrieren, Pumpen und Auftauen von Luftspuren befreit, Wasserspuren wurden durch Umkondensation oder mit Hilfe von an der Vakuumapparatur ausgeheiztem Molekularsieb entfernt. Argon wurde durch eine CO_2 /Aceton-Kühlfalle geleitet.

2.1.2 GC- und MS-Untersuchungen

Präparative und analytische gaschromatographische Untersuchungen wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer F 21, ausgerüstet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), durchgeführt. Zur quantitativen Analyse stand ein Kompensationsschreiber Servogor R 512 mit Disc-Integrator (Fehler $\sim 0,2\%$) zur Verfügung.

Eine mit 5% Squalan auf Chromosorb 60/80 beschickte präparative Säule ($3/8''$ ϕ , 4,5 m lang, Perkin-Elmer) eignete sich hervorragend zur Reinigung der Si-Verbindungen. Trotz diverser Vorsichtsmaßnahmen konnte das Eindringen von H_2O -Spuren in die Kühlfallen nicht vermieden werden, Ursache dürfte der FID sein.

Zur analytischen Untersuchung wurden folgende Säulen benutzt: Squalan, 4% auf Chromosorb GAW-DMCS, 80-100, 4 mm ϕ , 2 m lang; PPG (Polypropylenglykol), 5% auf Chromosorb GAW-DMCS, 60-80, $1/8''\phi$, 3.60 m lang; DC 200 (Silikonöl), 5% auf Chromosorb GAW-DMCS, 60-80, $1/8''\phi$, 3.60 m lang.

Trärgasströmung (N_2 5... 10 ml/min) und Säulentemperatur (40 ... 100°C) wurden dem jeweiligen Trennproblem angepaßt.

Die Substanzproben (typische Menge bei 1 Torr Küvettenfüllung ~0,5 mg) wurden in einer 80 cm langen Kühlfalle aus dem Argonüberschuß ausgefroren und in die feine Spitze eines Glasknies, versehen mit Hahn zur Beschickung und Gummiseptum zur Entnahme, gesammelt. Die Proben wurden darin in gefrorenem Zustand kurzfristig aufbewahrt. Die Entnahme mit der Mikrospritze muß bei möglichst niedriger Temperatur und rasch zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten im Kölbchen durchgeführt werden. Die Reproduzierbarkeit der Chromatogramme wurde jeweils überprüft, leichtflüchtige Substanzen wie V/1 nehmen naturgemäß relativ ab. Die Unabhängigkeit der Hauptprodukte von den drei genannten Säulenfüllungen wurde kontrolliert. Vergleich von Retentionszeiten erfolgte durch Substanzanreicherung; dazu wurde die Spritze vor der Entnahme des Photolysats mit der Vergleichssubstanz gespült und die Erhöhung des GC-Signals überprüft. Der Linearitätsbereich des FID war bei Siliciumverbindungen wegen SiO_2 -Abscheidung begrenzt auf ca. 1:20000; bei Verzicht auf ein gut ausgeschriebenes Signal der im allgemeinen zu mehr als 98% vorliegenden Ausgangsverbindung ließ sich die Nachweisgrenze von Nebenprodukten wesentlich erhöhen.

Massenspektren der Ausgangsverbindungen bzw. der ungetrennten Photolysate wurden mit dem Gerät Varian CH 7 bei 70 eV vermessen.

Die Durchführung der gekoppelten GC-MS-Analyse verdanken wir der Sachkenntnis und dem Interesse des Herrn Dipl.-Chem. Peter Schuler, Institut für Radiochemie der Technischen Universität München. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen konnte allein mit dieser Methode die gewünschte Spurenanalyse durchgeführt werden. Das benutzte Gerät besteht aus dem Massenspektrometer Varian CH 5, das über einen einstufigen Frittenseparator nach Biemann-Watson an den Gaschromatographen Varian 1200 gekoppelt ist. Golay-Kapillarsäulen wurden eingesetzt, als geeignet erwies sich die PPG-Phase (0,25 mm ϕ , 50 m lang). Das Chromatogramm wurde über die Druckmeßionenquelle, die Massenspektren mit Hilfe eines Lichtschreibers registriert. Üblicherweise wurde 1 μ l bei einem Teilerverhältnis von 1:20 und einer He-Strömung von 2 ml/min eingespritzt. Durch die Separation wird die Nachweisgrenze, charakterisiert durch die Reproduzierbarkeit der Massenspektren, verschlechtert auf ca. 1:3000. Massenspektren von Produkten nahe dieser relativen Konzentration wurden durch Subtraktion des wiederholt gemessenen Säulenuntergrundspektrums korrigiert.

2.1.3 UV-Spektren

Kenntnis der UV-Spektren zu photolysierender Substanzen ist für die kinetischen Extinktionsmessungen (Abs. 3.3) erste Voraussetzung. Da nur teilweise Daten für die fraglichen Substanzen vorlagen, wurden die Spektren der Silacyclobutane (Abb. 2.1) und Silane (Abb. 2.2) dankenswerter Weise von Herrn Dr. H. Kaiser am hiesigen Institut vermessen. Zugang zum Vakuum-UV-Bereich eröffnete der photoelektrisch registrierende Zweistrahl-Gittermonochromator Mc Pherson 225 mit

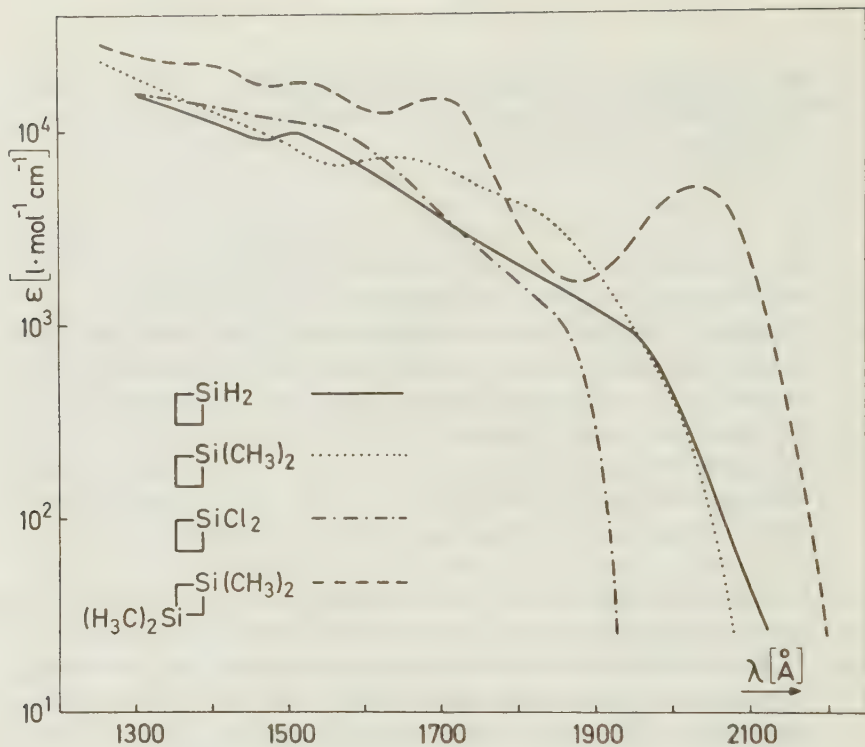


Abb. 2.1 Vakuum-UV-Spektren von Silacyclobutanen

einer Hinteregger-Wasserstofflampe. Es handelt sich um Gasphasenspektren bei 22°C (Küvettenlänge 10 cm, LiF-Fenster, Druckvariation 0,05 ... 1,5 Torr, Druckmessung gasartunabhängig mit einem Bourdon-Quarzspiralenmanometer). Die angegebenen Extinktionen ließen sich im längerwelligen Bereich mit der Blitzphotolyseapparatur (s.u.) reproduzieren. Die Messungen stimmen befriedigend mit den veröffentlichten Vakuum-UV-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ²⁹⁾ und den bis 1800 Å angegebenen Spektren von I/1, II/1 und IV ³⁰⁾ überein (Spektren in Lösung ³¹⁾).

Durch Extinktionsmessung in der Blitzphotolyseapparatur konnte sichergestellt werden, daß die Verbindungen I/2 ³⁰⁾, I/4 ³²⁾, V/1 und V/2 bei Wellenlängen $\lambda > 2000 \text{ Å}$ nicht absorbieren (Druck bis 2 Torr, d=18 cm; Spektrum des Trimethyl-

äthoxysilans ³²⁾). Für die Endprodukte II/2 und II/3 (Tab. 3.2) im System II/1 ist ebenfalls keine nennenswerte Absorption für $\lambda \geq 2040 \text{ \AA}$ zu erwarten ³³⁾. Die Absorption der Abfangreagenzien CH_3OH ³²⁾, H_2O ³²⁾ und Äthylen sowie Propen ³⁴⁾ ist im gleichen Bereich vernachlässigbar gering.

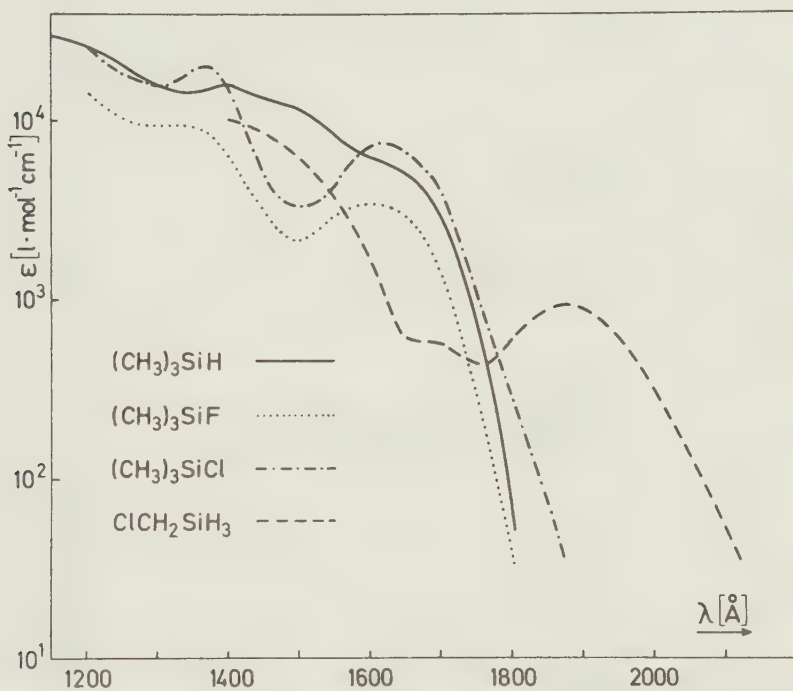


Abb. 2.2 Vakuum-UV-Spektren von Silanen

2.2 Die Blitzphotolyseapparatur

Abb. 2.3 gibt eine Übersicht des experimentellen Aufbaus. Die Apparatur besteht aus einer Photolyselampe, einer spektroskopischen Lichtquelle, wahlweise Blitz- oder kontinuierlicher Lampe, und dem Monochromator mit photoelektrischer bzw. photographischer Registrierung. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden beschrieben.

- 1 Funkenkammer
- 2 Kondensatorbank
- 3 Ladegerät
- 4 Triggergerät

- 5 Küvette
- 6 Vakuumapparat
- 7 Linsen
- 8 Strahlteiler
- 9 Filterküvette

- 10 Spekt. Blitzlampe
- 11 Ladegerät
- 12 Phototrigggergerät
- 13 Zeitverzögerung
- 14 Triggergerät
- statt 10-14 D₂-Lampe

- 15 Monochromator
- 16 SEV
- 17 Phototrigggergerät
- 18 Oszillograph
- 19 Kamera

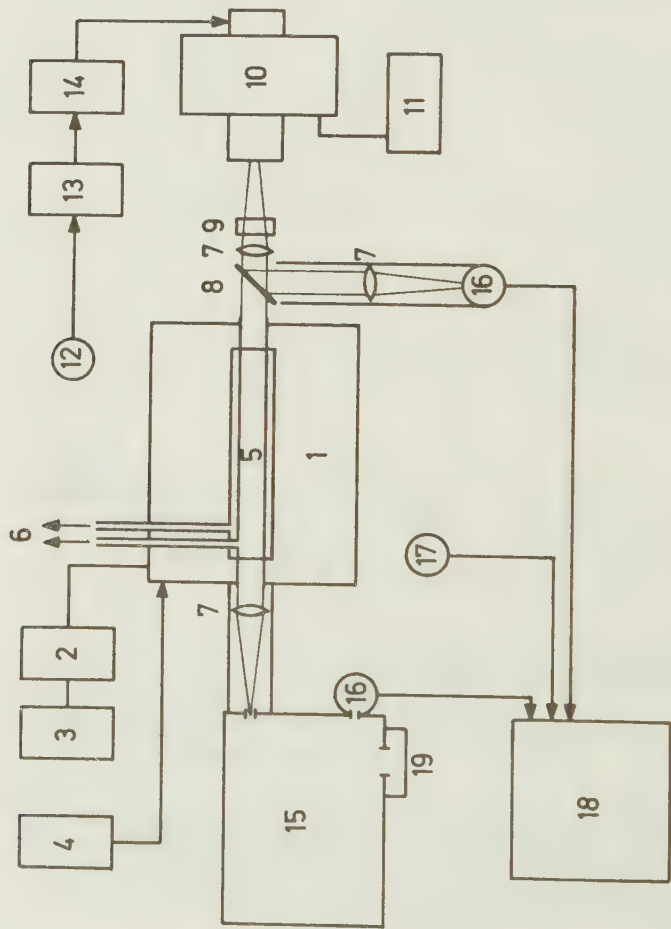


Abb. 2.3 Blockschaltbild und Strahlengang der blitzphotolytischen Absorptionsmessungen

2.2.1 Die Photolyseblitzlampe

Die Photolyseblitzlampe ist ein geringfügig variiertes Nachbau der von Welge et al. entwickelten und beschriebenen ³⁵⁾ Anordnung. Im wesentlichen handelt es sich um eine Kondensatorentladung über offene Funkenstrecken in einer inerten Stickstoffatmosphäre. Gegenüber üblichen Xenonblitzlampen zeichnet sich die in der vorliegenden Arbeit reproduzierte Lampe durch kurze Blitzdauer aus. Dies wird erzielt durch eine Aufteilung der Gesamtenergie auf mehrere Entladungskreise. Entsprechend der Schaltung des Marx-Generators werden mehrere Kondensatoren parallel aufgeladen und synchron gezündet. Wie in Zit. 36) gezeigt wird, ist die Blitzdauer von Kapazität C und Induktivität L eines Entladungskreises abhängig und zwar näherungsweise proportional $(C L)^{1/2}$.

Abweichend von der Lampe, wie sie J. Wanner näher beschreibt ³⁶⁾, konnte durch die Anordnung von 6 Funkenstrecken in 3 Reihen (Abb. 2.4) ein kompakterer Aufbau zugunsten einer höheren Quantendichte erreicht werden. Sechs Kondensatoren (jeweils $2.5 \mu F$, 5 nH, Nennspannung 20 kV bei 50% Durchschwingen, Hersteller Hivotronic, England) werden bei einer Ladespannung von 18 kV entsprechend einer Energie von 2400 Joule und einem Stickstoffdruck von 480 Torr entladen (Ladegeräte Typ 20-50-2 und Triggergerät 30 kV der Fa. Hivotronic). Die 1/e-Dauer der Blitze wurde reproduzierbar zu $1,9 \mu s$ bestimmt (Detektor Foto-FET FF 102 ³⁷⁾).

Die Schwankung der Signalhöhe liegt im Bereich von 5 ... 10%, verursacht durch Abweichungen in der Ladespannung sowie im N_2 -Spüldruck. Die Reproduzierbarkeit der Quantenausbeute aufeinanderfolgender Blitze wird auch durch die aktinometrisch ermittelten Werte in Abb. 3.16 bestätigt. Nach ca. 30 Entladungen beobachtet man jedoch unkontrollierte Zündung bereits bei niedrigen Spannungen. Elektrodenabbrand, der sich auf der Kammerwand niederschlägt, erniedrigt den Widerstand der Funkenstrecken. Es erwies sich als notwendig, das Innere der Funkenkammer mit auswechselbarer Teflonfolie auszulegen. Die

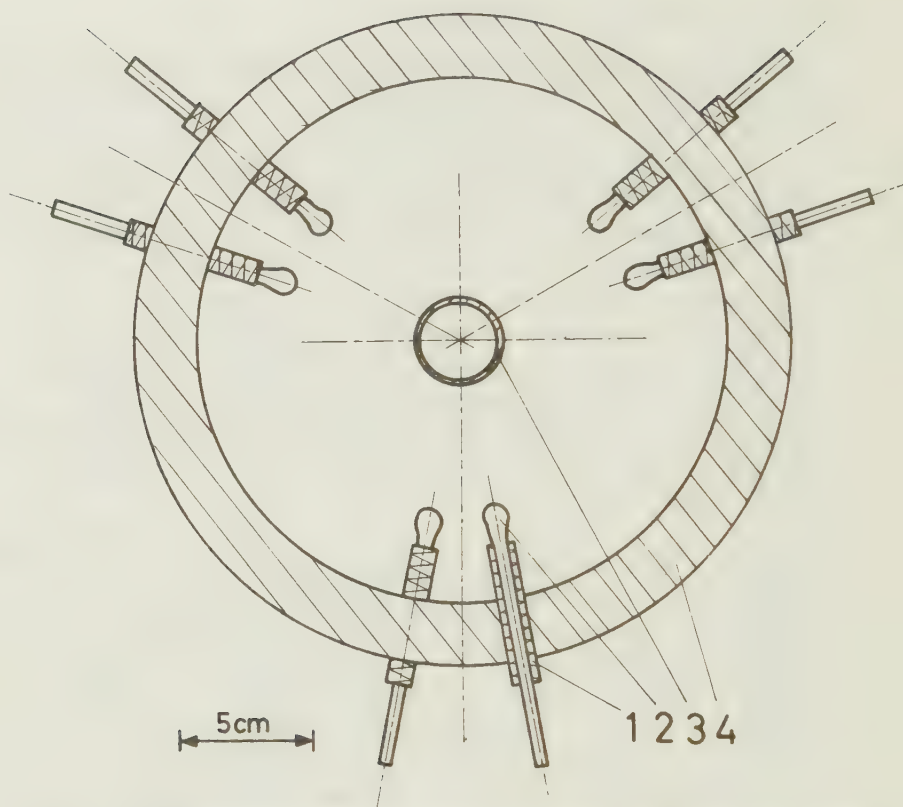


Abb. 2.4 Maßstabsgetreuer Schnitt durch die Photolyselampe

- 1 Oxidkeramikröhrchen 10 mm ϕ
- 2 Elektroden, Wolfram-Kupfer, Elektrodenköpfe:
9,6 mm ϕ , 30 mm Abstand, 26 mm Abstand in der gezeichneten Projektion, nächstes Paar 65 mm versetzt senkrecht zur Ebene
- 3 Quarzküvette 30 mm ϕ innen
- 4 Plexiglasrohr 200 mm ϕ innen

Lichtausbeute wurde durch HBr- und N_2O -Aktinometrie ³⁸⁾ bestimmt (s.a. Abs. 3.2.3.1). Bei Verwendung der Suprasilküvette ergibt die HBr-Messung pro Blitz $1,3 \cdot 10^{16}$ Quanten/cm³, die N_2O -Messung $3,5 \cdot 10^{15}$ Quanten/cm³.

2.2.2 Lichtquellen zur UV-Absorptionsmessung

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren nach definierter Zeitverzögerung im Zeitbereich ≤ 10 ms wurde eine zweite Blitzlampe benutzt. Eine Funkenentladung durch eine Quarzkapillare liefert ein Lichtkontinuum bis in den fernen UV-Bereich, ein Prinzip, das ursprünglich auf Th. Lyman zurückgeht und in neuerer Zeit von W. R. Garton ³⁹⁾ weiterentwickelt wurde. Bei ausreichend hoher Stromdichte in der Kapillare wird Wandmaterial abgetragen und zur Emission angeregt. Auch K. H. Welge und Mitarbeiter haben sich mit dem Bau von Kapillarentladungslampen beschäftigt ⁴⁰⁾.

Die hier in den Abbildungen 2.5 und 2.6 vorgestellte Blitzlampe zeichnet sich im Gegensatz zu bisherigen Lampen dieses Typs durch hohe Betriebssicherheit und Robustheit (verbesserte Isolation), durch geringe Schwankungen im Zündensatz (geeignete Dimensionierung der Druckfunkenstrecke) sowie durch niedrige Anstiegszeit und Blitzdauer aus (geringe Induktivität, die Leuchtfunkenstrecke wurde in die axiale Bohrung des zylindrischen Kondensators Siemens B 25359/A2304M, $0.3 \mu\text{F}$, 20 kV eingebaut).

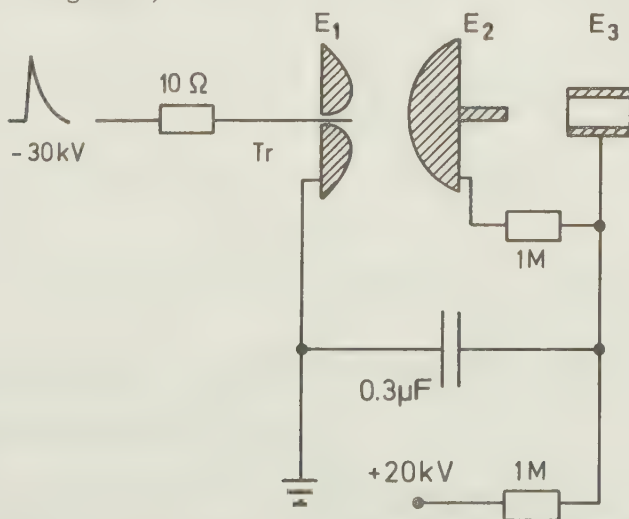


Abb. 2.5 Schaltung der Kapillarentladungslampe
Tr Triggerelektrode, E₁E₂ Schaltfunkenstrecke,
E₃ Leuchtfunkenstrecke

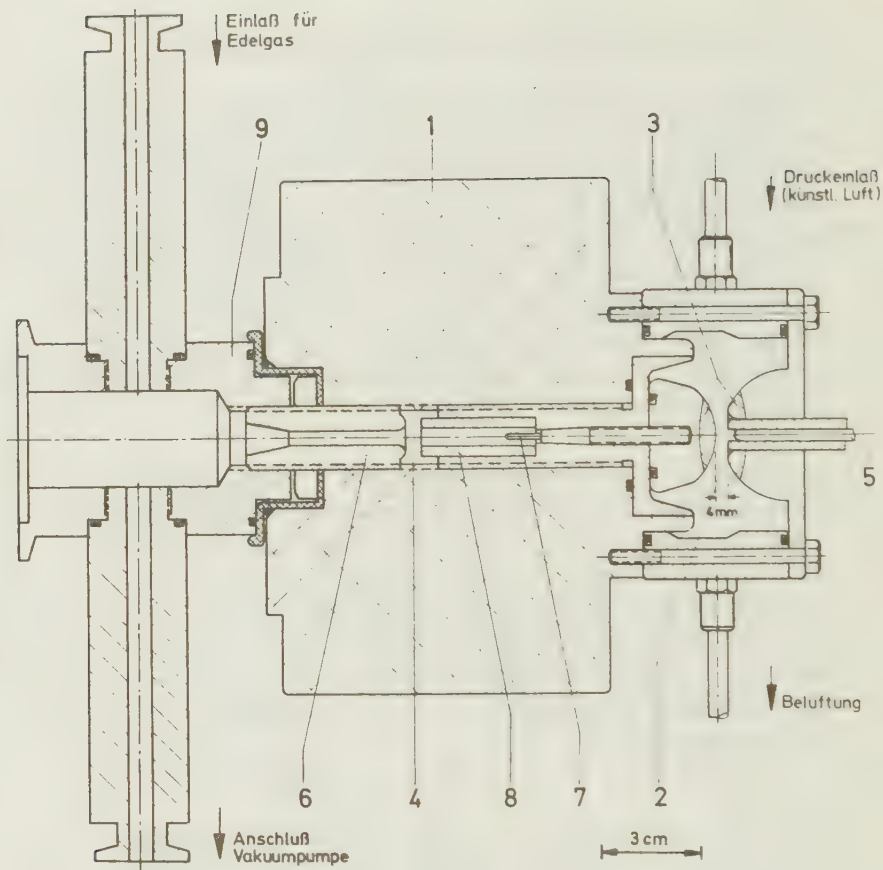


Abb. 3.6 Maßstabgetreuer Schnitt durch die Kapillarentladungslampe

- | | | | |
|---|--|---|----------------------------|
| 1 | Kondensator | 2 | Druckfunkenstrecke 0-2 atm |
| 3 | Elektrodeneinsätze, Wolfram-Kupfer, 4 mm Abstand | | |
| 4 | Leuchtfunkenstrecke, | | |
| 5 | Triggerstift, Wolfram, 6 mm Abstand zu 3, verschiebbar in der Teflonisolation | | |
| 6 | Elektrode, Messing, mit vakuumdichter Hochspannungsdurchführung, 4.5 mm $\varnothing$ innen, 50 mm Länge | | |
| 7 | Elektrode, W-Cu, in Teflonisolation, Stift 1 mm $\varnothing$, 10 mm Länge, 30 mm Abstand zu 6 | | |
| 8 | Quarzkapillare, 4.5 mm $\varnothing$ innen, 12 mm $\varnothing$ außen, 35 mm Länge | | |
| 9 | Plexiglasgehäuse | | |

Wir verdanken diese ausgereifte Konstruktion Herrn R.C. Kunze, MPI für Plasmaphysik, Garching bei München.

Die Lampe wurde bei 16 kV (40 Joule) Ladespannung und einer Stickstoffströmung in der Leuchtfunkenstrecke von 25 Torr betrieben (2 atm synthetische Luft in der Druckfunkenstrecke). Höhere Stickstoffdrucke (bis 300 Torr), die verbessern die Lichtausbeute nicht, vermindern jedoch die Lebensdauer der Quarzkapillare drastisch. Das Blitzlichtprofil, gemessen mit einem Lite Mike (Detektor-Head 561), besitzt eine Anstiegszeit von 100 ns, eine $1/e$ -Dauer von $1.5 \mu\text{s}$, nach $6.5 \mu\text{s}$ beträgt die Intensität $1/10$ des Maximalwertes. Die Schwankungsbreite des Zündensatzes liegt bei 40 ns, die der Maximalintensität bei 10%. Der Abbrand der Quarzkapillare vermindert die Lichtdurchlässigkeit des Suprasilfensters und muß daher nach ca. 20 Entladungen entfernt werden.

Die Lampe kann zeitlich verzögert nach dem Photolyseblitz gezündet werden. Auslösendes Signal ist der Lichtblitz der Photolyseleuchte, das Phototriggergerät (Abb. 2.7) liefert einen 45 V-Impuls, der verzögert ($10 \mu\text{s}$ -, $100 \mu\text{s}$ -, 1 ms -Stufen)

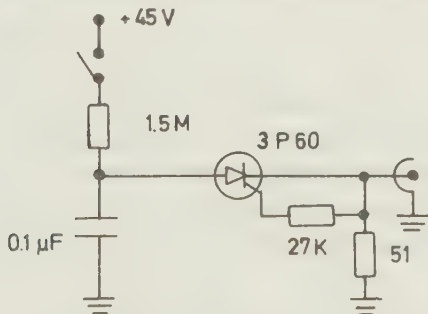


Abb. 2.7 Schaltbild des Phototriggergeräts

und auf 14 kV verstärkt die Druckfunkenstrecke schaltet (Ladegerät, Zeitverzögerungsgerät und 14 kV-Triggergerät, MPI für Plasmaphysik).

Extinktionsänderungen mit Abklingzeiten $\geq 10 \text{ ms}$ wurden mit einer kontinuierlich betriebenen Deuteriumlampe verfolgt.

Eine Xenon-Hochdruckbogenlampe (Eimac, 150 X8R) erwies sich für Untersuchungen im Spektralbereich $2000 \text{ \AA}$.. $2200 \text{ \AA}$ als ungeeignet. Das Emissionsmaximum dieser Lampe liegt im Sichtbaren, bei $2000 \text{ \AA}$ steht zwar noch Licht zur Verfügung, ca. 25% davon erwiesen sich jedoch als Streulicht (Herstellerangabe über den Streulichtanteil des Spektrographen 0.2%). Die Deuteriumlampe (D-100 S, Dr.Kern,Göttin-gen) liefert eine maximale relative Bestrahlungsstärke bei $2600 \text{ \AA}$, die zu kürzeren Wellenlängen nur langsam abfällt, begrenzt durch das Fenstermaterial, in unserem Fall Suprasil. Im Sichtbaren ist dem relativ schwachen Kontinuum ein Viel-linienspektrum überlagert. Die Lampe wurde mit einer stabilisierten ($\sim 2\%$) Anoden-Netzgleichspannung von 200 V und einem Anodengleichstrom von 0.3 A betrieben. Sie benötigt eine Kathodenheizung (3 A, ca. 4 V). Die Lichtintensität schwankt geringfügig statistisch (Bogenwanderung) und sinusförmig (unzureichende Gleichrichtung).

2.2.3 Registrierung des Absorptionsspektrums

Das Absorptionsspektrum nach dem Photolyseblitz wurde sowohl photographisch wie auch photoelektrisch verfolgt. Hierzu stand ein 0.5 m-Ebert-Monochromator (Jarrell-Ash) zur Verfügung, der, ausgerüstet mit einem Umlenkspiegel und einer Kleinbildkamera, auch als Spektrograph benutzt werden konnte. Die Kleinbildkamera wurde durch eine Filmkassette ersetzt, die aufgrund vertikaler Verschiebbarkeit gleichzeitige Registrierung von Eichbelichtungen ermöglicht. Zwei Gitter mit einem Plattenfaktor von jeweils $16 \text{ \AA/mm}$ und den Blazewellenlängen $\lambda_{b1} = 2400 \text{ \AA}$ und $5000 \text{ \AA}$ wurden eingesetzt.

Zur photographischen Registrierung wurde der Spektrograph mit Hilfe zweier Suprasillinsen vor und hinter der Küvette möglichst gut mit der Blitzlampe ausgeleuchtet. Der Strahlengang wurde durch ein innen geschwärztes Rohr gegen Streulicht der Photolyseblitzlampe abgeschirmt. Bei gegebener Gittereinstellung ließ sich jeweils ein Spektralbereich von ca. $300 \text{ \AA}$ (entsprechend ca. 19 mm Bildlänge) mit dem Kodak-SWR-Film (Entwickler D-19) photographieren. Dieser Film wird vom Her-

steller über die übliche Empfindlichkeitsgrenze von ca. 2500 Å hinaus sensibilisiert und ist für Messungen bis ins ferne UV geeignet. Im Sichtbaren liegt seine Empfindlichkeitsgrenze bei 5000 Å. Hier wurde sowohl der Kodak-Film 103-0 wie der Illford-Film FP4 verwandt. Die Wellenlängeneichung des Films wurde mit einer Hg-Niederdrucklampe durchgeführt. Die Emissionslinien der Blitzlampe wurden dann zur Orientierung benutzt. Es gelang, das Hg-Doublett bei 3131.55 und 3131.83 Å aufzulösen. Für die Empfindlichkeitseichung diente die bekannte Extinktion der Verbindung I/1 als Graufilterersatz, insbesondere bei den kinetischen Messungen mußte die Charakteristik jedes Filmstreifens (Schwärzung als Funktion des Logarithmus der Lichtenergie) bestimmt werden. Die Filmschwärzung wurde mit einem Joyce-Doppelstrahl-Mikrodensitometer aufgezeichnet.

Die Absorption des Methyl-Radikals bei 2160 Å, erzeugt durch Photolyse (18 kV) von 1 Torr Azomethan in der Suprasilküvette und registriert nach 10 µs durch eine Belichtung bei 10 µm-Spaltbreite, konnte bequem beobachtet werden (Abs. 3.1).

Zur photoelektrischen Registrierung wurde der Monochromator mit einem Photomultiplier mit Quarzfenster ausgerüstet (HTV-R106, Hamamatsu). Das Potential der Photokathode betrug in der Regel -750 V (stabilisiertes Netzgerät). Die Schaltung dieses neunstufigen Typs geht aus Abb. 2.8 hervor.

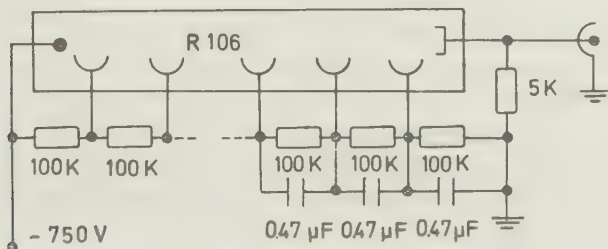


Abb. 2.8 Schaltung des Photomultipliers

Eine Anpassung an das niederohmige Koaxialkabel ist in diesem Fall nicht notwendig. Die Proportionalität zwischen Höhe des vom Oszillographen (Typ 556, Tektronix), getriggert durch ein zweites Phototriggergerät (Abb. 2.7), aufgezeichneten Spannungsimpulses und der einfallenden Lichtmenge, definiert variiert über den Substanzdruck I/I_0 in der Küvette, wurde überprüft. Für die Extinktion der Substanz gilt die Beziehung

$$E = \lg V_0/V = \lg I_0/I$$

Da bei kleinen Extinktionsänderungen die kleine Spannungsänderung eines großen Signals ermittelt werden muß, wurde im Zweistrahilverfahren gemessen. Ein Bruchteil der Lichtintensität wurde durch eine 1 mm starke Suprasilsscheibe als Strahlteiler auf einen zweiten Multiplier (1P28, RCA) gelenkt, der in seiner Charakteristik dem R 106 gleicht und in gleicher Weise geschaltet wurde. Die Differenz beider durch Lichtabschwächung abgeglichenen Signale wurde durch einen Differenzverstärker gebildet (Typ 1A7, Tektronix, Einschub zum Oszillographen). Dieses Verfahren krankt zunächst an dem Rauschen in der Signalspitze als Folge erhöhten Multiplerrauschens unter Lichteinwirkung. Deshalb wurden die Signale vor der Differenzbildung mit Hilfe eines Operationsverstärkers (Typ 0, Tektronix, Oszillographeneinschub) integriert und erst dann subtrahiert (Typ 1A7). Bei einem Fehler in der Messung der Spannungsdifferenz von 10% läßt sich die kleine Extinktionsänderung ΔE bezogen auf die gefüllte Küvette ebenfalls mit einem Fehler von 10% angeben (s. z.B. Abb. 3.21).

Die Intensität der Deuteriumlampe wurde in gleicher Weise nach Integration durch Differenzmessung registriert. Auf diese Weise konnten die Schwankungen durch die relativ langsame Bogenwanderung, die Netzfrequenz in der Lampenintensität und das Multiplerrauschen zu einem wesentlichen Teil kompensiert werden. Eine gegenüber der Zeitkonstanten der Extinktionsänderung kleine Zeitkonstante der Registrierung wurde eingehalten. Die zweite wurde näherungsweise gleich der Halbwertsbreite des verzerrt registrierten Streulichtsignals der Photo-

lyselampe (natürliche Breite ca. $2 \mu\text{s}$) angenommen und entsprach dann ungefähr der am Operationsverstärker gewählten Zeitkonstanten von $\bar{\tau} = 100 \mu\text{s}$. Bei den Messungen mit der Deuteriumlampe mußte wegen der geringen Lichtintensität in der Regel mit maximaler Spaltbreite von 400μ entsprechend einer Bandbreite von $6 \overset{\circ}{\text{Å}}$ und einer Spalthöhe von 4 mm gearbeitet werden.

Der Zusammenhang der Extinktionsänderung mit der eingesetzten Siliciumverbindung wurde in allen Fällen sorgfältig überprüft. So wurden Blindexperimente bei leerer Küvette, bei Argon- und bei Argon-Methanol-Füllung sowie bei teilweise vor der Küvette ausgeblendetem Strahlengang ausgeführt und in jedem Fall Konstanz der Nulllinie beobachtet. Zusätzlich wurde zur Vermeidung unerwünschter Photolyse durch die D_2 -Lampe eine 2 cm dicke, mit Methanol unter Sättigungsdampfdruck gefüllte Herasilküvette zwischen Lampe und Küvette gestellt.

2.2.4 Küvette und Vakuumapparatur

Zunächst wurde eine Suprasilküvette (synth. Quarzglas, Heraeus-Schott) von 31 cm Länge, 3 cm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke (Abb. 2.4) verwendet. Über eine radiale Zuleitung ist sie mit der Vakuumapparatur verbunden. Die Lichtdurchlässigkeitsgrenze von 2 mm Suprasil liegt bei $\sim 1650 \text{ Å}$. Für Abfangexperimente erwies es sich als notwendig, auf den kurzwelligen Anteil des Blitzlichtes zu verzichten. Daher wurde, wenn im Folgenden nicht anders vermerkt, stets eine doppelwandige Herasilküvette (Heraeus-Schott) gleicher Innendimensionierung und einer lichten Weite des Mantels von 3 mm benutzt. Die Länge der Küvette wurde zur Vermeidung von Totvolumen auf 18 cm verkürzt. Der Mantel wurde über eine separate Zuleitung mit 15 Torr Propen als Filter gefüllt, die Füllung wurde nach jedem Blitz erneuert. Die Durchlässigkeit allein der Propenfüllung beträgt etwa 3% bei $1850 \text{ Å}^{34)}$, für Propen + 4 mm Herasil sollte sie gering sein.

In der Vakuumapparatur, ausgerüstet mit einer Öldiffusionspumpe (Leybodiff 170, Leybold-Heraeus), wurde ein Endvakuum von $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Torr erreicht (Penningmeßröhre, Leybold). Fettfreie Teflonventile (Rotaflo) ermöglichen sauberes Arbeiten und rückstandsfreie Rückkondensation. Üblicherweise diente eine Thermotron-Meßröhre zur Druckkontrolle (TM 201, Leybold). Zeitweilig stand ein gasartunabhängiges Kapazitätsmanometer mit zwei Meßköpfen und linearer Anzeige für die Bereiche $10^{-5} \dots 3$ Torr und $0.3 \dots 1000$ Torr zur Verfügung (MKS, Baratron Typ 77). Die Druckmessungen in Abs. 3.2.3 und 3.3 wurden mit diesem Instrument durchgeführt.

3. Beschreibung der Meßergebnisse

3.1 Photographische UV-Spektren nach dem Photolyseblitz

Photographische Registrierung (Abs. 2.2.3) bietet den Vorteil, einen größeren Wellenlängenbereich pro Blitz zu erfassen. Der Wellenlängenbereich $2000 - 6000 \text{ \AA}$ wurde nach Absorptionen kurzlebiger Moleküle und Radikale aus der Photolyse von I/1, II/1 und III/1 abgesucht. Der Versuch, bei Zeitverzögerungen von $10 - 50 \mu\text{s}$ und kürzer das SiH_2 -Radikal aus der Photolyse von III/1 nachzuweisen, mißlang, obwohl seine Existenz aus der Produktanalyse (Abs. 3.2.1.4) gefolgert wurde. Spätere photoelektrische Registrierung änderte daran nichts. Dieses Versagen der Methode ist nicht erstaunlich, beschreibt doch I. Dubois, der zusammen mit G. Herzberg und R. D. Verma das in sieben Banden gegliederte Linienspektrum des SiH_2 im Bereich $6500 - 4800 \text{ \AA}$ entdeckt und analysiert hat, die Absorption als schwach^{41,42}). Die Autoren benutzten eine optische Weglänge von 48 m.

Daß durch Photolyse von I/1 oder II/1 Methylradikale in nennenswerter Ausbeute entstehen, ließ sich allerdings in Übereinstimmung mit der Produktanalyse ausschließen (Abb. 3.1) Denn der photographische Nachweis von Methylradikalen bei

2160 Å gelang sowohl durch Photolyse von Azomethan wie auch von Tetramethylsilan. Der Grund dafür liegt in der Intensität dieser von G. Herzberg zugeordneten β_1 -X Bande ⁴³⁾, der maximale Extinktionskoeffizient beträgt $1,02 \times 10^4$ l/mol cm ⁴⁴⁾.

In Übereinstimmung mit photoelektrischen Messungen im Bereich 2000-5000 Å liegt die einzige feststellbare Änderung der optischen Dichte nach der Photolyse der Silacyclobutane jeweils in der Flanke der Ausgangsverbindung. Abb. 3.1 zeigt eine Auswahl der Spektren.

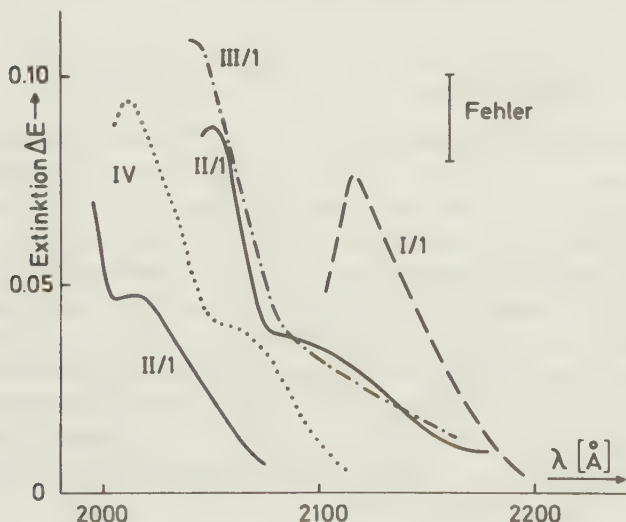


Abb. 3.1 Photographisch gemessene Extinktionsänderung

50 μ s nach dem Photolyseblitz

0,13 Torr I/1; 0,33 und 0,53 Torr II/1

0,37 Torr III/1; 1,9 Torr IV; jeweils ohne Inertgas

8 Belichtungen, 10 μ Spaltbreite

Die Zeitverzögerung von 50 μ s wurde gewählt, weil die Extinktion in Übereinstimmung mit der späteren photoelektrischen Registrierung (Abs. 3.3.1.1) hier ein Maximum erreicht. Vorteile der photographischen Messung werden in

diesem Fall durch den geringen Linearitätsbereich des Films zunichte gemacht. Das von Emissionslinien überlagerte Hintergrundspektrum der analytischen Blitzlampe erschwert die Beobachtung einer Feinstruktur (Meßfehler in Abb. 3.1).

Ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktionsänderung ΔE und Fülldruck konnte nicht festgestellt werden. Danach wurde vermutet, daß es sich um Überlagerungen von Absorptionen mehrerer Spezies handelt. Kinetische Messungen auf photographischem Wege wurden aufgegeben, da das Verfahren aufwendig und ungenau ist.

3.2 Produktanalyse

Die beschriebenen sowohl bezüglich des Wellenlängenbereichs wie auch der Bandenform uncharakteristischen Extinktionsänderungen nach dem Photolyseblitz erfordern für eine Beurteilung zusätzliche Information. Will man hierzu ihre zeitliche Änderung interpretieren, so ist die Kenntnis der Endprodukte notwendig. Nur im Falle einer einfachen Zusammensetzung des Produktgemisches, würde sich die Aussicht eröffnen, aus der Kinetik Schlüsse über die Herkunft der Extinktionsänderungen ziehen zu können. Zumindest ließe sich, kombiniert mit Abfangreaktionen, die Frage beantworten, ob zur Erklärung der Produkte kurzlebige Radikale oder Moleküle postuliert werden müssen.

Nicht alle ursprünglich vorgesehenen Si-Verbindungen (Abs. 2.1) wurden untersucht. Nach der Analyse des Chlormethylsilan-Systems (Abs. 3.2.1.5) erschien eine weitere Beschäftigung mit nichtzyklischen Verbindungen im Zusammenhang mit den Extinktionsmessungen wenig sinnvoll. Als aussichtsreichste Silaäthylen-Generatoren erwiesen sich I/1 (Abs. 3.2.1.2) und II/1 (Abs. 3.2.1.3). Abb. 4.1 gibt eine Übersicht des Ergebnisses.

3.2.1 Qualitative GC- und MS-Analyse

Präparative Isolierung der Photoprodukte erwies sich unter den gegebenen Bedingungen aufgrund der geringen Photolysatmengen und des niedrigen Umsetzungsgrades als aussichtslos (s. auch Abs. 2.1.1). Die Mischungen wurden daher gaschromatographisch, massenspektroskopisch und durch kombinierte GC-MS-Technik untersucht (Abs. 2.1.2). Zur Identifizierung der Produkte wurde auf Vergleichbarkeit der Bedingungen zu den kinetischen Messungen verzichtet. Die Substanzen wurden bei hohem Druck (maximale Lichtabsorption und größere Photolysatmenge) mehrfach beblitzt (höhere Produktanreicherung). Sekundärphotolyse kann auch hier ausgeschlossen werden. Das Gaschromatogramm allein bzw. das Massenspektrum des ungetrennten Gemisches liefert Vor- und Vergleichsinformation, die kombinierte GC-MS-Analyse ergibt die Massenspektren der reinen Substanzen.

Die zweifelsfreie Identifizierung der Hauptprodukte in den Systemen I/1 und II/1 wurde durch Anreicherung des Photolysats mit unabhängig synthetisierten Vergleichssubstanzen (Abs. 2.1.1) durchgeführt. Dies war mit relativ geringem Aufwand möglich, aus I/1 bildet sich etwas I/2, in Gegenwart von CH_3OH ist V/1 Hauptprodukt; aus II/1 entsteht I/1 bzw. V/1 (s.u.). Die Extinktionsmessungen lassen sich nicht unter der Annahme eines kurzlebigen Moleküls als Vorläufer dieser Produkte interpretieren (Abs. 4.1.1 und 4.2.1). Die Nebenprodukte, mengenmäßig treten sie in unbedeutender Konzentration auf, wurden daher genauer betrachtet. Auf unabhängige Synthese dieser Verbindungen wurde fast durchweg verzichtet.

3.2.1.1 Zur Aussagekraft der GC- und MS-Analysen

Vergleicht man die Massenspektren der Produkte und zieht ferner Literaturergebnisse zu Rate, so gelingt es, die Anzahl möglicher Strukturformeln der Nebenprodukte wesentlich einzuschränken. Hier seien einige Regeln zusammenge-

stellt, die im Folgenden benutzt werden (Übersicht über Massenspektren von Silicium-Verbindungen s.Zit. 45).

Molekülmasse und Summenformel:

Nach Identifizierung der Molekülmasse läßt sich die Summenformel unter den vorliegenden Bedingungen dem Isotopenverhältnis entnehmen.

Die Molekülmasse muß geradzahlig sein, wenn als Produkte nur Verbindungen zu erwarten sind, die Si-, C- und H-Atome enthalten wie in den Systemen I/1, II/1 und III/1, allenfalls noch O-Atome aus H_2O -Spuren.

Ist die höchste Masse geradzahlig, so gibt sie die Molekülmasse an, denn Abspaltung geradzahliger Neutralteilchen aus dem Molekülion wie beispielsweise H_2 , C_2H_4 und C_3H_6 (nicht dagegen CH_2 ⁴⁶⁾ und CH_4) ist zwar möglich, aber nicht so günstig, daß dadurch das Molekülionensignal unter die für diese Experimente durchschnittliche Nachweisgrenze von 2% gesenkt wird. (Wie im Folgenden wird die Signalhöhe bezogen auf den intensivsten Peak in Prozent angegeben). Über Si-haltige Dreiringe liegt wenig Information vor. Sie lassen sich jedoch einbeziehen. R.L.Lambert und D.Seyferth⁴⁷⁾ fanden in den Massenspektren der von ihnen isolierten hochsubstituierten Dispirosilacyclopropane die Massen M^+ , (M^+-CH_3) und $[M^+-Si(CH_3)_2]$. Allerdings sollten niedrig substituierte Dreiringe die Temperaturen bei der Analyse nicht überleben (geschätzte Arrhenius-Parameter s.Zit. 48).

Ist die höchste Masse ungeradzahlig, so kann sie durch a) H-, b) CH_3 - oder c) C_2H_5 -Abspaltung aus dem Molekülion entstanden sein, effektive Prozesse, die zu den intensiven Signalen der Silylkationen führen. Parallel zur Stabilität der Radikale ist C_2H_5 -Abspaltung am günstigsten. Trotzdem konkurriert CH_3 -Verlust ausreichend, so daß c) nur zutrifft, wenn das Molekülion keine $Si-CH_3$ -Gruppen enthält, was bei größeren Molekülen je nach Herkunft unwahrscheinlich sein kann. Das gleiche trifft zu für H neben CH_3 am Silicium, in beiden Fällen gilt für die Ionenintensitäten (M^+-1 bzw. M^+-15)

$< (M^+ - 15$ bzw. $M^+ - 29)$. Falls also die höchste Massenzahl m^+ ungeradzahlig ist und gleichzeitig ein intensiveres Signal ($m^+ - 14$) auftritt, sind die beiden Molekülmassen ($m^+ + H$) und ($m^+ + CH_3$) möglich. Fehlt ein intensiveres Signal ($m^+ - 14$), so ist $M = m^+ + 15$, wenn man annehmen kann, daß das Molekül mindestens eine CH_3 -Gruppe am Si-Atom besitzt.

Strukturelemente:

Die Summe aus Anzahl der Ringe und Doppelbindungen im Molekül wird der Summenformel entnommen. Die Intensität des Molekülionensignals erlaubt eine Differenzierung ⁴⁹⁾: Bei engen Ringsystemen liegt sie bei $\sim 20\%$, ungesättigte lineare Verbindungen weisen Intensitäten um 3% auf. Für größere Ringe findet man Werte bei 5%. Bei linearen gesättigten Carbosilanen und besonders Siloxanen sind die Molekülionenstabilitäten gering ($< 1\%$).

Die Retentionszeiten, bei GC-MS-Kopplung gleichzeitig registriert, sind für zyklische Verbindungen größer als für lineare gleicher Masse ¹³⁾. So hat z.B. Trimethylpropylsilan ($M = 116$) eine um 10% geringere Retentionszeit als II/1 ($M = 100$) (gepackte PPG-Säule).

Alkyl-⁵⁰⁾ und Alkenylreste ¹³⁾ am Si-Atom, ebenso Dimethylen- und Trimethylen-Gruppierungen in Silacycloalkanen ⁵¹⁾ werden in effektiven Reaktionen aus dem Molekülion eliminiert. Bei der Trimethylen-Gruppe ist ($M^+ - 28$) immer vorhanden und häufiger als ($M^+ - 42$).

Die Gruppierungen Si-C-Si und Si-O-Si liefern intensive, doppelt ionisierte Bruchstücke nach zweimaliger Radikalabspaltung.

Tertiäre bzw. quartäre C-Atome zwischen Si-Atomen begünstigen Zerfallsreaktionen, die zu unüblichen Radikalkationen gerader Massenzahl führen (s. Diskussion zu MS I/11, Abs. 3.2.1.2).

Gerüstabbau:

Ionen niedriger Massenzahl, entstanden durch mehrfache Fragmentierung sind uncharakteristisch, Die Signalgruppen um $m/e = 43; 59; 73; \text{etc.}$ bestätigen allenfalls die Summenformel. Sie bilden sich, wie die Untersuchung der metastabilen Banden zeigt, nach Abspaltung eines Radikals aus dem Molekülion durch sukzessive Eliminierung von stabilen Neutralteilchen. Dabei konkurrieren insbesondere Äthylen, Methan und Wasserstoff sowie Alkylsilane und bemerkenswerterweise auch Silaalkene wie z.B. 2-Silaisobuten. Sind O-Atome vorhanden, können auch Silanone eliminiert werden.

Bleibt nach Anwendung der aufgezählten Kriterien eine eindeutige Zuordnung offen, so stellt bereits die Tatsache, daß es sich bei nahezu identischen Spektren verschiedener getrennter Substanzen nur noch um Isomere handeln kann, eine hinsichtlich möglicher Bildungsmechanismen wertvolle Information dar. Spektren, die nicht durch Vergleich mit authentischen Substanzen gesichert wurden, werden im Folgenden gekennzeichnet (*).

3.2.1.2 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1) und Photolyseprodukte

Die Photolysebedingungen: 5 Torr I/1; unterschiedliche Inertgasdrucke; Suprasil-, Herasil- und Herasilküvette mit Propenfilter; 6 Blitze pro Küvettenfüllung bei 18 kV Ladespannung und 480 Torr N_2 -Spüldruck in der Funkenkammer.

Es entstehen keine bei -196°C nicht kondensierbaren Produkte, d.h. H_2 , CH_4 und C_2H_4 . Die Restdrucke bei leerer und gefüllter Küvette stimmen überein ($\sim 10^{-3}$ Torr).

Ein Hauptprodukt I/2 entsteht neben ca. 20 Nebenprodukten unabhängig von Inertgas (0 ... 600 Torr Argon oder Butan) und von den gaschromatographischen Bedingungen (Temperaturvaria-

tion, verschiedene stationäre Phasen: Squalan, DC 200, PPG). Das Verhältnis von I/2 zu den einzelnen Nebenprodukten wird durch Erhöhung der Inertgasdrucke (600 Torr Argon), ferner durch Ersatz der Suprasil- durch die Herasilküvette mit Propenfilter (15 Torr Propen; 3 mm) vergrößert auf ca. 200 : (1 ± 1) . Inertgas bei hohen Drucken gewährt Temperaturkonstanz, Propen im Küvettenmantel absorbiert kurzwelliges Licht.

Schwerer flüchtige Verbindungen als I/2 geben sich im Gaschromatogramm nicht zu erkennen. Photolyse in Butan als Inertgas, vollständiges Einkondensieren der Küvettenfüllung und Anreichern der schwerflüchtigen Fraktion ermöglichte den Nachweis der Massenzahl $m/e = 273$ mit Isotopenmuster im Gesamtmassenspektrum (Tab. 3.1). Das Signal läßt sich einer Verbindung der Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{32}$ (I/13) zuordnen⁴⁵⁾. Das Mengenverhältnis I/2 zu I/13 wurde zu ca. 50 abgeschätzt.

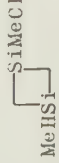
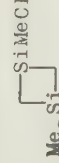
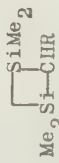
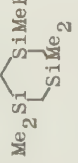
Tab. 3.1 faßt die Produkte zusammen, die in durch gekoppelte GC-MS-Analyse erfaßbarer Konzentration entstehen (400 Torr Argon, Herasilküvette ohne Propenfilter). Die analytischen Bedingungen seien wiedergegeben durch die GC-Bedingungen: 50 m PPG-Golaysäule, He 2ml/min, 8 min 30°C isotherm, dann aufgeheizt 6°C/min, Separator 180°C; die MS-Bedingungen: Ionisierung 70 eV, Beschleunigung 3 kV, Emission 500 μA , Ionenquellentemperatur 250°C. Die Angaben zum GC-Signal (Tab. 3.1), Höhe, Retentionszeit und Halbwertsbreite, charakterisieren die Auflösung, aus der relativen Höhe h des Signals lassen sich nur grobe Mengenverhältnisse entnehmen. Die Massenspektren der wichtigsten Verbindungen werden in den Abb. 3.2 bis 3.6 dargestellt; soweit es nach Abs. 3.2.1.1 nötig erschien, werden auch die Strukturvorschläge diskutiert.

Zunächst sei ein Ordnungsprinzip für die Vielfalt der Nebenprodukte dargelegt. Wichtig erscheint, daß sich sowohl Radikalreaktionen wie auch intermediäre Silylenbildung ausschließen lassen. Aus der Zusammensetzung der Nebenprodukte kann auf die wichtigsten Zwischenprodukte geschlossen werden. Als Primärschritt erscheint die Ringöffnung plausibel.

Tab. 3.1 GC-MS-Analyse der Produkte aus der Blitzphotolyse von I/1

MS Nr.	Summenformel	Strukturformel ^{a)}	Molmasse M	Isotopenverhältnis $m \quad H_m : H_{m+1} : H_{m+2}$ gef. ber.	GC-Signal			Herkunft nach Schema 3.1
					h [1]	t_{Ret} [min]	$t_{1/2}$ [min]	
I/1	$Si_2C_6H_{16}$	$[CH_2SiMe_2]_2$	144	144 100:16,7: 7,8:0,8 100:16,9: 7,8:0,83	157,0	5,8	0,85 (2,5) ^{c)}	Edukt, $2n_1, n_2$
I/2	$Si_3C_9H_{24}$	$[CH_2SiMe_2]_3$	216	216 100:25,4:12,8:2,3 100:25,4:12,8:2,3	100	23,8	0,13 (0,6) ^{c)}	$n_2(n_2', n_2'')$ + n_1
I/3	$Si_2C_3H_{10}$	$\begin{array}{c} SiHMe \\ \\ H_2Si \end{array}$ *)	102	87 100: 9 : 4 100:12,4: 7,2	0,5	2,1	0,08	$n_{11} + n_{12}$
I/4	$Si_2C_6H_{18}O$	R_2O	162	147 100:16,0: 7 100:15,8: 7,7	0,6	2,7	0,13	$2n_1 + H_2O$
I/5/1	$Si_2C_5H_{14}$	$\begin{array}{c} SiHMe \\ \\ Me_2Si \end{array}$ *)	130	115 100:12 : 6 100:14,7: 7,5	0,48	4,4	0,28 ^{d)}	$n_1 + n_{12}$
I/5/2	$Si_2C_6H_{18}$	RCH_2SiMe_2H *)	146					$n_2(n_2')$ + $2H$
I/6	$Si_2C_7H_{18}$	$\begin{array}{c} SiMeEt \\ \\ Me_2Si \end{array}$ *)	158	158 100:19,5: 8,0 100:18,1: 8,0	1,75	9,4	0,15	$n_1 + n_{13}$
I/7	$Si_3C_9H_{26}O$	RCH_2SiMe_2OR *)	234	219 100:24,2:12,6 100:24,3:12,6	0,41	17,3	0,115	$n_2(n_2')$ + $n_1 + H_2O$

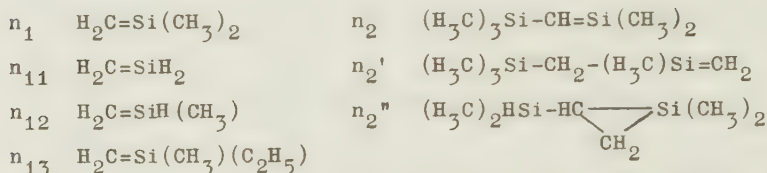
Tab. 3.1 (Fortsetzung)

I/5/1	$\text{Si}_3\text{C}_7\text{H}_{18}$	 Me ₂ Si(CH ₃) ₂ SiMe ₂ (*)	188	173	100:22,5:11,2 100:22,0:12,1	0,55 19,1 0,18 ^d	$n_2(n_2', n_2'')$ + $\bar{n}_{11}$
I/8/2	$\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{20}$	 MeHSi(CH ₃) ₂ SiMe ₂ (*)	202	187	—	—	$n_2' + n_{12}$
I/9	$\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{24}$	 Me ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ R (*)	216	201	100:24 :12,5:2 100:24,3:12,6:2	1,8 21,0 0,12	$n_2' + n_1$
I/10	$\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{20}$	 Me ₂ Si(CH ₃) ₂ SiHMe (*)	202	187	100:22,2:11,2:2 100:23,1:12,3:1,9	0,53 22,1 0,12	$n_2(n_2', n_2'')$ + $\bar{n}_{12}$
I/11	$\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{24}$	 Me ₂ Si(CH ₃) ₂ SiMe ₂ -CHR (*)	216	201	100:24,6:12,9 100:24,3:12,6	0,99 23,4 0,16	$n_2(n_2'')$ + $\bar{n}_{11}$
I/12	$\text{Si}_3\text{C}_{10}\text{H}_{26}$	 Me ₂ Si(CH ₃) ₂ SiMeEt (*)	230	201	100:25,4:14,5 100:24,3:12,6	0,60 25,7 0,11	$n_2(n_2', n_2'')$ + $\bar{n}_{13}$
I/13	$\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{32}$	$[\text{CH}_2\text{SiMe}_2]_4$ (*)	288	273 ^b	100:35,1:18,7:4,3 100:32,7:18,2:4,1	— — —	$2n_2(n_2', n_2'')$

Anmerkungen: a) Me = CH₃, Et = C₂H₅, R = Si(CH₃)₃. Strukturformeln (*) der Nebenprodukte nicht eindeutig gesichert (s. Text).

b) Signal nur im Gesamt-MS. c) Breite im Signalfuß. d) Signal nicht aufgelöst.

Unbeschadet, ob die Strukturen der Verbindungen im einzelnen richtig verstanden sind, kann man sie einschließlich der weiteren möglichen Strukturformeln (s.u.) durch Kombination der folgenden kurzlebigen Moleküle erklären (siehe dazu die letzte Spalte der Tab. 3.1).



Schema 3.1a: Mögliche Vorläufer der Endprodukte im System I/1

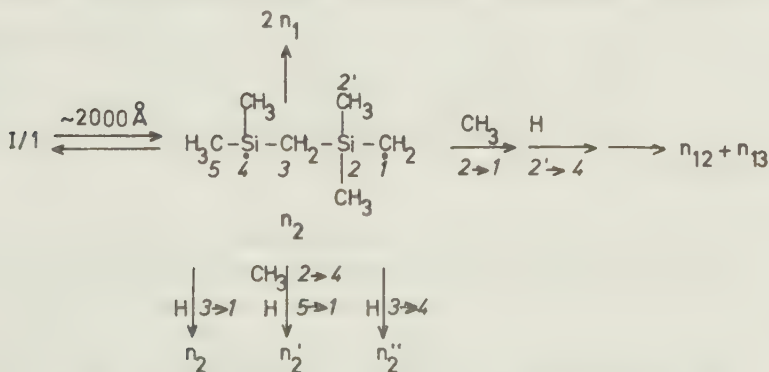
Einziges massenspektroskopisch erfaßtes Produkt, das nicht ausschließlich durch Reaktion dieser Moleküle n_j entstanden sein kann, ist die in geringer Konzentration auftretende Verbindung I/5/2 (n_2+2H). Kombination der Moleküle n_{1j} ergäbe sechs substituierte Silacyclobutane leichter Masse als I/1, nimmt man die Verunreinigung H_2O hinzu, so lassen sich fünf Disiloxane leichter Masse als Hexamethyldisiloxan (I/4) konstruieren. Die ausschließlich gaschromatographisch nachgewiesene Vielfalt der leichteren Produkte (Säule Squalan, Suprasilküvette, 13 Produkte) ließe sich also zwanglos verstehen.

Radikalreaktionen (CH_3, H) sollten, falls überhaupt, nur eine äußerst geringe Rolle spielen (kein CH_4 , H_2 , $[(H_3C)_3Si]_2CH_2$). Es besteht keine Veranlassung, die Beteiligung von Carbenen oder Silylenen an den Reaktionen anzunehmen (z.B. kein 1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disilacyclohexan, 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclopentan oder 1.1.2.2.4.4-Hexamethyl-1.2.4-trisilacyclopentan). Zusätzliche Argumente gegen die Umlagerung $(H_3C)_2Si \rightarrow n_{12}$ werden in Abs. 5.2 angeführt.

n_1 und $n_2(n_2')$ sind als häufigste Zwischenprodukte anzusehen, denn I/2 (zu seiner Bildung s.Abs. 5.4) ist mit Abstand wesentlichstes Endprodukt. Nennenswerte Beteiligung von n_2''

konnte durch die Methanolabfangreaktionen ausgeschlossen werden (Abs. 3.2.2.1). Jedes Endprodukt enthält mindestens n_1 oder $n_2(n_2')$, einziges Kreuzungsprodukt der übrigen Zwischenprodukte ist die schlecht charakterisierte Verbindung I/3. Der Anteil der Ausgangsverbindung I/1, der aus 2 n_1 oder n_2 rückgebildet wurde, läßt sich der Endproduktanalyse nicht entnehmen. Betrachtet man jedoch n_{13} als "markiertes" n_1 , nimmt also näherungsweise gleiche Geschwindigkeitskonstanten an, so läßt sich aufgrund des Konzentrationsverhältnisses $[I/6]/[I/12]$ das Verhältnis $[I/1]_{\text{rek}}/[I/2]$ zu 5:1 abschätzen. Für I/12 wurde eine um den Faktor 1,5 höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit angenommen (Detektor Druckmeßionenquelle). n_1 entsteht demnach in höherer Konzentration als n_2 .

Schema 3.1b zeigt, daß sich alle postulierten Zwischenprodukte auf ein einziges Primärprodukt n_2^* zurückführen lassen. Für n_2^* werden nur monomolekulare Reaktionen angenommen (Abs. 5.4).



Schema 3.1b Die Zwischenprodukte im System I/1 werden auf ein Primärprodukt zurückgeführt

Photochemische Synchronreaktionen lassen sich allerdings nicht ausschließen (s. Abs. 5.4). Die postulierte 1.3-H - Verschiebung im Diradikal n_2^* entspricht der der massenspektroskopisch erzeugten Kationen (Schema 3.2, 3.3). Die unwahrscheinlichen Mehrfachumlagerungen führen zu den unbedeutenderen Zwischenprodukten n_{11} , n_{12} und n_{13} . Die experimentelle Beobachtung, daß Photolyse in der Suprasilküvette mit kürzerwelligem Licht oder bei vermindertem Gesamtdruck das Verhältnis der Produktkonzentrationen (s.o.) zugunsten der Nebenprodukte verschiebt, läßt sich damit verstehen. Bereits hier sei auf die Analogie der Photolyse von I/1 und II/1 hingewiesen, wie sie beim Vergleich der Schemata 3.1 und 3.5 deutlich wird.

Die Darstellung und Diskussion der Massenspektren folgt der Nummerierung in Tab. 3.1 :

Das Massenspektrum MS I/1 der Ausgangsverbindung (Abb. 3.2) stimmt überein mit dem über den Gaseinlaß gewonnenen Spektrum der reinen Substanz und dem Literaturspektrum ⁴⁹⁾, hier allerdings nicht vollständig bezüglich der Signalhöhen, ein Einfluß unterschiedlicher Aufnahmebedingungen. Exemplarisch sei erwähnt:

Das intensive Molekülionensignal weist die Verbindung als kleinen Si-C-Ring aus. H-Atome am Silicium fehlen, folglich verschwinden die Massenzahlen $m/e = 143$ und 142 . Das Molekül enthält CH_3 -Gruppen am Si-Atom, $m/e = 129$ (M^+-CH_3) ist der intensivste Peak. C_2H_5 -Gruppen fehlen, $m/e = 115$ ($M^+-C_2H_5$) ist unwesentlich neben $m/e = 129$ und 113 . Es gibt keine benachbarten C-Atome, $m/e = 116$ ($M^+-C_2H_4$) fehlt. CH_2 -Abspaltung findet nicht statt, die Signalhöhe $m/e = 130$ mit 16,0% ist als reines Isotopensignal zu $m/e = 129$ aufzufassen (Erwartungswert 15,8%).

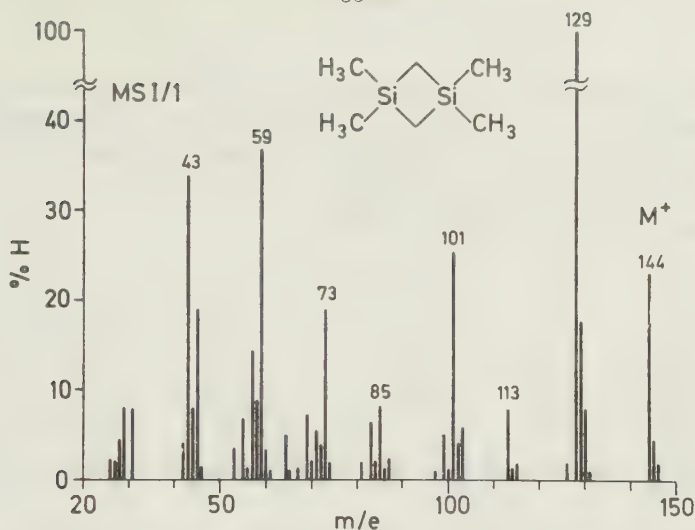


Abb. 3.2 Massenspektrum (70 eV) von 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan

Die typische Abbaufolge wird eingehalten, belegt durch die metastabilen Banden z.B:

$$m^* = 79.2 \triangleq m^+(129) \rightarrow m^+(101) + m(C_2H_4)$$

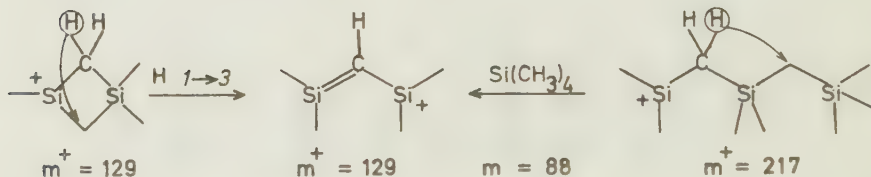
$$m^* = 99 \triangleq m^+(129) \rightarrow m^+(113) + m(CH_4)$$

$$m^* = 41.4 \triangleq m^+(129) \rightarrow m^+(73) + m(SiC_2H_4)$$

Dem Neutralteilchen SiC_2H_4 könnte die Strukturformel $H_3C-Si \equiv CH$ zukommen. Der Zerfall sagt nichts über die Stabilität des Neutralmoleküls allein aus.

Vergleich der Spektren MS I/1 (Abb. 3.2) und MS II/1 (Abb. 3.7) zeigt Übereinstimmung hinsichtlich der erhöhten Stabilität des Molekülions. Jedoch Basissignal in MS I/1 ist $m/e = 129$ ($M^+ - CH_3$), das entsprechende Signal in MS II/1 ist schwach, Basissignal in MS II/1 ist $m/e = 72$, $(CH_3)_2Si = CH_2^+$, dieses Signal ist in MS I/1 schwach. Im Gegensatz zu Verbindung II/1 konkurriert also CH_3 -Abspaltung aus dem Radikalkation von I/1 wirkungsvoll mit dem Zerfall in 2-Silaisobuten und dessen Radikalkation. G.Fritz et al. erklären die große Häufigkeit der Ionen ($M^+ - CH_3$) in zyklischen Carbosilanen durch die Stabilität des

Ringgerüsts ⁴⁹⁾. Als Alternative, die auch die intensiven Signale $m/e = 129$ in linearen Carbosilanen ⁴⁹⁾ beschreibt und sich ebenfalls auf größere Moleküle gleichen Typs erweitern läßt, bliebe das folgende Zerfallschema 3.2 zu beweisen (s.auch Schema 3.3):



Schema 3.2 Zur Stabilität des Ions $m^+ = 129$ in den Spektren der Carbosilane

Die Stabilität des Ions $m^+ = 129$ entspräche dann der hohen Häufigkeit des Trimethylsilylkations ($m^+ = 73$), das im Massenspektrum von Siliciumverbindungen fast immer als intensives Signal beobachtet wird. Die positive Ladung kann in $m^+ = 129$ durch Verteilung auf zwei Si-Atome zusätzlich stabilisiert werden. Daß H-Atome an einem dem positiven Si-Atom benachbarten C-Atom eine erhöhte Wanderungsfähigkeit besitzen, wurde für andere Si-Verbindungen gezeigt ⁵²⁾.

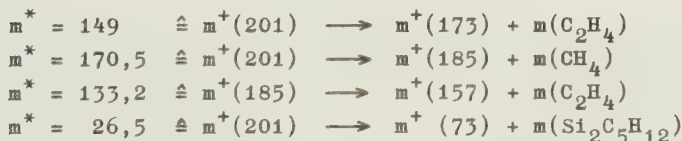
Der Umlagerung des Kations $m^+ = 129$ und der Abspaltung von 2-Silaisobuten (n_1) entspricht die Umlagerung des durch Lichtabsorption angeregten Teilchens n_2^* zu n_2 und Eliminierung von n_1 (vgl. Schema 3.1b). Im Gegensatz zur Photolyse (Abs. 3.3) kann hier n_1 -Eliminierung nicht konkurrieren. Die Ursache dürfte in der unterschiedlichen Ladung liegen.

Das Massenspektrum MS I/2 des Hauptproduktes (Abb. 3.3) wurde durch gaschromatographische Anreicherungsversuche und massenspektroskopische Übereinstimmung mit unabhängig synthetisiertem 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-1.3.5-trisilacyclohexan I/2 identifiziert. MS I/2 stimmt mit dem Literatur-



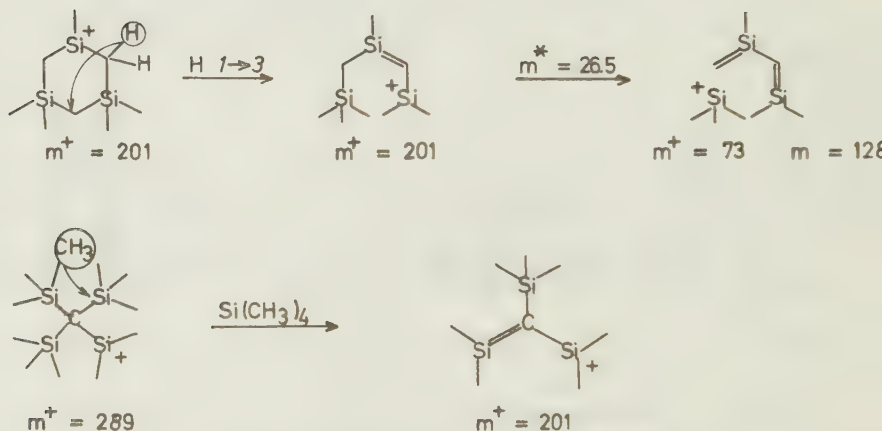
Abb. 3.3 Massenspektrum (70 eV) von 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-1.3.5-trisilacyclohexan

spektrum von I/2 ⁴⁹⁾ überein. Die angegebenen Regeln (Abs. 3.2.1.1) erklären das Spektrum zwanglos, ebenso die metastabilen Signale:



Analog zu Schema 3.2 läßt sich der letzte Zerfall zwanglos durch Schema 3.3 erklären. Daß es nicht notwendig ist, für die hohe Intensität des Signals $m/e = 201$ ein intaktes Ringgerüst anzunehmen, wird durch das Spektrum des Tetrakis(trimethylsilyl)methans ⁵³⁾ ($M = 304$) belegt, das für $m/e = 201$ nahezu identisch mit MS I/2 ist. N.Wiberg et al. zeigten ⁵³⁾, daß das Bruchstück $m^+ = 201$, wie im Schema 3.3 gezeigt, zustande kommt. Die isomeren Strukturen für $m^+ = 201$ erlauben

die Ähnlichkeit der Spektren zu verstehen.



Schema 3.3 Isomere Strukturformeln für $m^+ = 201$ zur Erklärung der Ähnlichkeit der Massenspektren von I/2 und Tetrakis(trimethylsilyl)methan für $m/e \leq 201$

Wie die quantitative Analyse (Abs. 3.2.3.2) zeigte, ist I/2 eigentlich als Nebenprodukt zu verstehen. Die weiteren Photoprodukte müssen daher als Nebenprodukte zweiten Grades aufgefaßt werden (s.Tab. 3.1). Nur die Massenspektren der drei häufigsten Produkte werden im Folgenden als Strichspektren wiedergegeben. Die Aufzählung folgt den Retentionszeiten (s.Tab. 3.1).

MS I/3 sei tabellarisch angegeben:

m/e	102	100	87	85	74	73	59	58	45	43	31
% H	3,5	1,5	26	31	8	80	100	29	45	21	15

Für $m/e < 100$ werden nur Signale mit $H > 5\%$ aufgezählt. Die geringe Konzentration der Verbindung erlaubt keine sichere Massenzuordnung über die Isotopenmuster. Nach den allgemei-

nen Prinzipien (Abs. 3.2.1.1) und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß weder Äthyltrimethylsilan noch Diäthylmethylsilan ⁵⁰⁾ die intensive Massengruppe 87/85 erklären, bleibt als mögliche Erklärung des Spektrums die Verbindung 1-Methyl-1.3-disilacyclobutan I/3 übrig.

MS I/4 ist das Massenspektrum des Hexamethyldisiloxans. Anreicherungsversuche und Übereinstimmung des Spektrums mit einer unter gleichen Bedingungen aufgenommenen authentischen Probe bestätigen die Zuordnung. Die Verbindung findet sich in Spuren im Chromatogramm der Ausgangssubstanz (trotz GC-Reinigung), die Konzentration nimmt durch Photolyse zu und wird durch Photolyse unter H₂O-Zusatz drastisch erhöht (Abs. 3.2.2.2). (Wiedergabe und Diskussion des Spektrums ⁵²⁾)

MS I/5 besitzt die folgenden wichtigen Massen (H > 5%)

m/e	132	131	130	129	117	116	115	99	87	85	74	73
% H	4	31	40	8	6	12	100	7	7	6	6	62

m/e	59	45	43	31
-----	----	----	----	----

% H	15	17	21	7
-----	----	----	----	---

Interpretation des Spektrums durch eine Verbindung gelingt nicht. Breites GC-Signal und Abhängigkeit des Verhältnisses H₁₃₁/H₁₃₀ von den Trennbedingungen führen zur Interpretation des Spektrums durch zwei Verbindungen. Ein lückenloses Bild in Übereinstimmung mit massenspektroskopischen und gaschromatographischen Regeln (Abs. 3.2.1.1) ergibt sich, wenn man m/e = 131 als (M⁺-CH₃) der in geringerer Konzentration vorhandenen Verbindung I/5/2 (H₃C)₃Si-CH₂-Si(CH₃)₂H (M = 146) zuordnet und m/e = 130 als M⁺-Signal der Verbindung I/5/1 1.1.3-Trimethyl-1.3-disilacyclobutan ansieht.

MS I/6 kommt mit hoher Wahrscheinlichkeit die Strukturformel 1-Äthyl-1.3.3-trimethyl-1.3-disilacyclobutan zu (Abb. 3.4). Aufgrund relativ hoher Konzentration dieser Verbindung beobachtet man analog zu MS I/1 als stärkste metastabile Bande m* = 92,5 entsprechend m⁺(143) → m⁺(115) + m(C₂H₄).

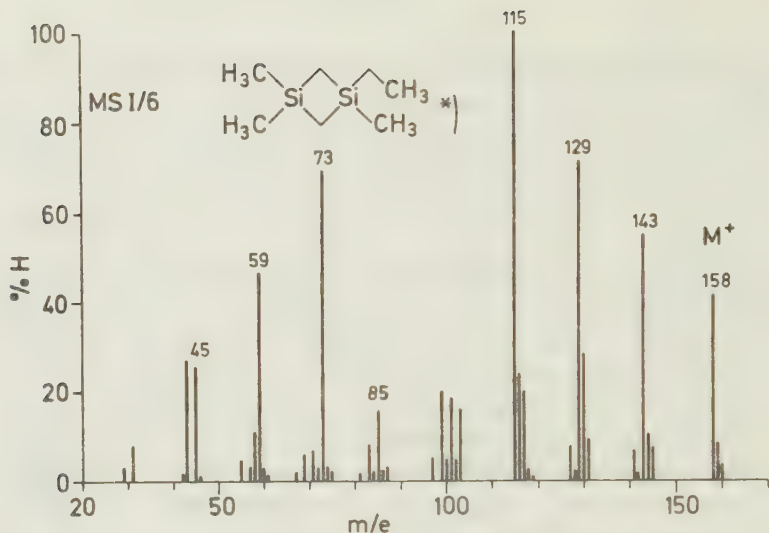


Abb. 3.4 Massenspektrum (70 eV) von 1-Äthyl-1.3.3-trimethyl-1.3-disilacyclobutan *)

Besonders hingewiesen sei auf das erhöhte Signal $m/e = 130$, verstanden als $M^+ - C_2H_4$, das zwei benachbarte C-Atome belegt. Die isomere Struktur 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclopentan läßt sich ausschließen, G.Fritz et al. geben für diese Verbindung die Signale $m/e = 158$; 28,5%; $m/e = 143$; 100%; $m/e = 130$; 36% und $m/e = 115$; 83% an ¹³). Ebenso wenig kann die Strukturformel 1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-disilacyclopentan zutreffen. Wesentlich unterscheidet sich das Massenspektrum dieser Verbindung ⁵⁴) durch $m/e = 130$ (61%); $m/e = 129$ (10%!); $m/e = 116$ (25% monoisotopisch).

MS I/7 mit den wichtigsten Signalen

m/e	221	220	219	131	129	101	74	73	59	57	45
% H	4	7,5	32	31	29	8	11	100	22	7	19

kann zwanglos in Analogie zum Hexamethyldisiloxan I/4 als Spektrum der Verbindung $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ I/7 verstanden werden. Daß $m/e = 219$ ($M^+ - CH_3$) weniger intensiv als $m/e = 73$ - im Spektrum I/4 ist ($M^+ - CH_3$) Basissignal -

entspricht dem Spektrum des linearen Carbosilans $\text{Si}_3\text{C}_{10}\text{H}_{28}$ (CH_2 statt O in I/7) ⁴⁹⁾.

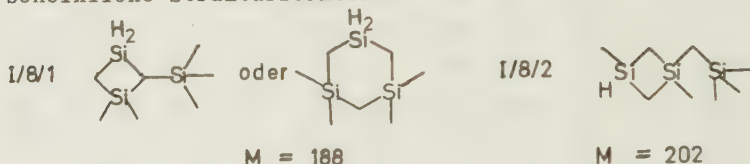
MS I/8 weist die folgenden Signale auf:

m/e	202	189	188	187	186	185	175	174	173	171	157	
% H	5	10	32	28	2	3	11	22	100	17,5	9	
m/e	131	129	127	116	115	113	101	99	85	74	73	59
% H	5	33	6	5	15	26	14	26	13	6	64	48
m/e	45	43	31									
% H	35	24	7									

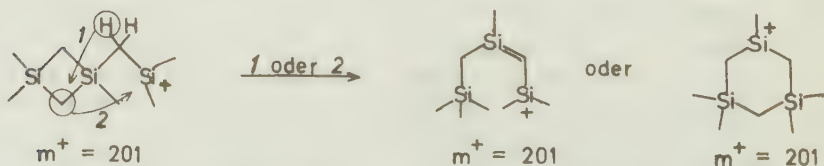
Es handelt sich um das erste Spektrum einer Reihe von zyklischen Verbindungen mit 3 Si-Atomen (Tab. 3.1). Ihre Spektren unterscheiden sich wesentlich nur in den M^+ und (M^+-CH_3) -Gruppierungen, für niedrigere Massenzahlen sind sie nahezu identisch mit den von G.Fritz et al. angegebenen Spektren für C-methylierte 1.3.5-Trisilacyclohexane ⁴⁹⁾ und mit dem Spektrum MS I/1. Deshalb werden sie zyklischen Carbosilanen mit alternierender C-Si-Folge zugeordnet. Als Unterscheidungsmerkmale bleiben dann neben der Summenformel aus M^+ und Isotopenmuster die Höhe des Molekülionsignals H_{M^+} , die Retentionszeit und die Signalhöhen $\text{H}_{\text{M}^+-\text{H}}$ und $\text{H}_{\text{M}^+-2\text{H}}$.

MS I/8 kann wegen der Signale $m/e = 202$ und $m/e = 188$ nicht als Spektrum einer Verbindung verstanden werden. $\text{M}^+ \rightarrow (\text{M}^+-\text{CH}_2)$ wird in der Massenspektroskopie nicht beobachtet und findet auch bei Verbindung I/1 nicht statt. Darum muß es sich hier um zwei Verbindungen I/8/1 ($\text{M} = 188$) und I/8/2 ($\text{M} = 202$) handeln. Daß die Retentionszeiten nahezu übereinstimmen, wird verständlich, wenn man die 3 isomeren Verbindungen mit $\text{M} = 216$ betrachtet (s.u.). Dort besitzen zwei Verbindungen ungefähr die gleiche Retentionszeit, von denen die mit dem schwächeren Molekülionensignal als Sechsring I/2 identifiziert wurde. Eine dritte Verbindung (I/9) mit stärkerem H_{M^+} besitzt eine deutlich geringere Retentionszeit. Hier findet man nun für I/8/1 $\text{H}_{188} \approx 32\%$ und für I/8/2 $\text{H}_{202} = \text{H}_{202}/\text{H}_{187} = 18\%$, in

beiden Fällen also relativ starke Signale, die das Strukturelement Vierring nahelegen. Verbindung I/8/2 muß ein deutlich flüchtigeres Strukturisomeres von I/10 sein. Wahrscheinliche Strukturformeln:



MS I/9 (Abb. 3.5), das Massenspektrum des nach I/6 häufigsten Nebenproduktes, möge mit MS I/2 (Abb. 3.3) und MS I/11 (Abb. 3.6) verglichen werden. Die Ähnlichkeit der drei Spektren ist groß, insbesondere sind MS I/2 und MS I/9 nahezu identisch, und zwar nicht nur hinsichtlich der Massenzahlen, sondern auch der relativen Signalhöhen und der doppelt ionisierten Massengruppierung $m/e = 93; 93,5; 94$ ($M^{++}-2CH_3$). Es handelt sich demnach um Strukturisomere. I/2 und I/9 müssen Verbindungen sein, deren 70 eV-Molekülionen M^+ bzw. (M^+-CH_3)-Ionen besonders leicht äquilibrisieren. Der Zweifel, hier läge dieselbe Verbindung zugrunde, wird durch die eindeutige chromatographische Trennung entkräftet (Tab. 3.1). Die Intensität des Moleküliensignals ist bei I/9 leicht erhöht, dies deutet auf einen engeren Ring als bei I/2 hin. Die Retentionszeit ist deutlich kleiner als die von I/2, ein Hinweis auf einen Kettencharakter der Verbindung. Das folgende Schema 3.4 in Analogie zu Schema 3.3 mit dem (M^+-CH_3)-Ion der Verbindung 1-Trimethylsilylmethyl-1.3.3-trimethyl-1.3-disilacyclobutan I/9 wird den Beobachtungen gerecht:



Schema 3.4 Umlagerungen, die die Übereinstimmung von MS I/9 und MS I/2 erklären

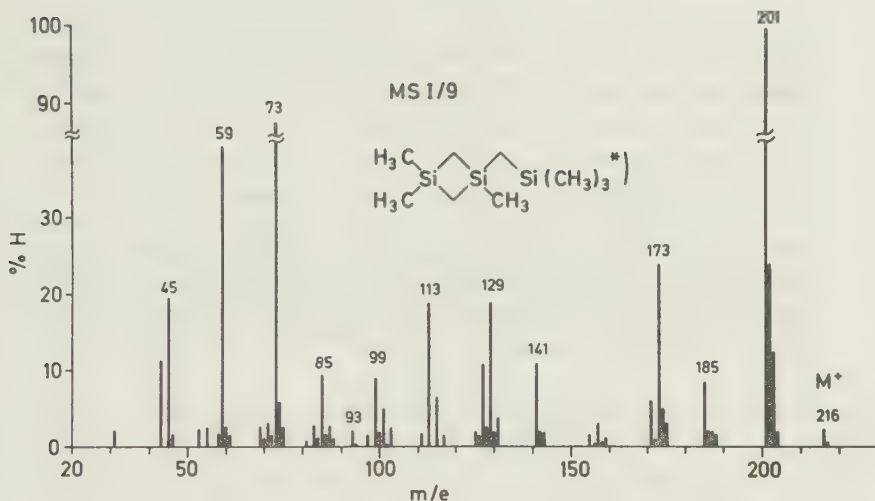


Abb. 3.5 Massenspektrum (70 eV) von 1-Trimethylsilylmethyl-1.3.3-trimethyl-1.3-disilacyclobutan I/9 oder Isomerem

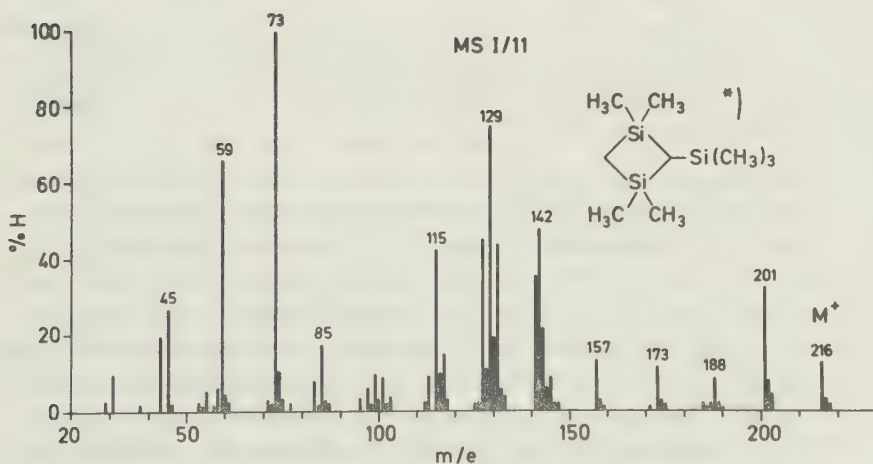
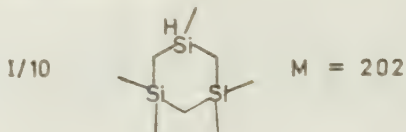


Abb. 3.6 Massenspektrum (70 eV) von 2-Trimethylsilyl-1.1.3.3-tetramethyl-1.3-disilacyclobutan I/11 oder Isomerem (s.Text)

MS I/10 mit den Signalen $H > 5\%$

m/e	201	189	188	187	186	185	171	159	129	127	115
% H	1	11	22	100	5	17	9	9	28	8	13
m/e	113	101	99	86	85	74	73	59	45	43	31
% H	18	10	11	7	6	7	71	46	25	20	6

erklärt sich zwanglos im Vergleich zu MS I/2, seiner Retentionszeit und zu dem nahezu identischen Literaturspektrum⁴⁹⁾ von 1.3.3.5.5-Pentamethyl-1.3.5-trisilacyclohexan (I/10). I/10 ist strukturisomer zu I/8/2.

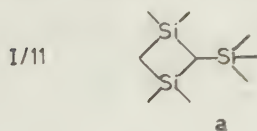


MS I/11 (Abb. 3.6) als Spektrum eines weiteren Strukturisomeren zu I, 2 und I/9 (s.dort) unterscheidet sich signifikant durch das Signal $m/e = 142$ (48%) von den beiden anderen Spektren. $m/e = 201$ ist vergleichsweise selten, $m/e = 129$ (75%) dafür besonders häufig. $m/e = 188$ ($M^+ - C_2H_4$) ist nicht zu übersehen. ($M^+ - H$) bzw. ($M^+ - CH_3 - 2H$) fehlen. Die Höhe des Molekülionensignals spricht für einen engeren Ring. Die Retentionszeit (Tab. 3.1), kaum geringer als die von I, 2, fordert eine hinsichtlich Kompaktheit und Polarität ähnliche Verbindung wie I/2.

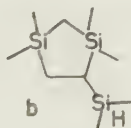
Das Signal $m/e = 142$ wird verstanden als ($M^+ - 74$) mit $m = 74$ erklärbar durch $(CH_3)_3SiH$, $(CH_3)_2SiH + CH_3$ etc., ein für die hier diskutierten Spektren ungewöhnlicher Zerfallsweg. G.Fritz et al.⁴⁹⁾ haben eine Reihe von Silylmethanen des Typs $[(H_3C)_3Si]_2CRR'$ mit $R = H, CH_3$ und $R' = CH_3, CH_2Ph$ untersucht und finden in allen Fällen teilweise intensive Signale bei $m/e = M^+ - 88$ (formal $(CH_3)_4Si$ -Abspaltung). Die Häufigkeit dieser Bruchstücke in Verbindungen mit tertiärem bzw. quartärem C-Atom zwischen Si-Atomen ist verständlich, kann man sie doch als Silaalkenradikalkationen $(H_3C)_2Si=CRR'$ auffassen. (Für $R=R'=H$ findet sich kein entsprechendes Ion größerer Häufigkeit). In den Massenspektren der beiden Silyl-

methane mit $R=H$, $R'=(CH_3)_3Si$ und $R=R'=(CH_3)_3Si$, sie wurden von N.Wiberg et al. ausführlich untersucht ⁵³), spielen die Ionen (M^+-88) bzw. (M^+-74) nur eine untergeordnete Rolle ($\sim 1\%$). Der Zerfall ($M^+-15-88$) dieser Verbindungen, belegt durch metastabile Banden, konkurriert wirkungsvoll und führt zu den stabilen Bruchstücken $m/e = 129$ bzw. $m/e = 201$ (Strukturformeln Schema 3.2 und 3.5). Dies entspricht den Spektren MS I/1 (s.dort) und MS II/1, nur aus II/1 entsteht das Silaäthylenradikalkation $m/e = 72$, während in I/1 $m/e = 129$ dominiert.

Da (M^+-74) in MS I/11 trotz der vergleichsweise großen Häufigkeit von $m/e = 129$ auftritt, würde man für $m/e = 142$ ein besonders energiearmes Radikalkation bzw. einen günstigen Bildungsmechanismus vermuten. Die Strukturformeln I/11a und I/11b werden als wahrscheinlich in Betracht gezogen:



M = 216



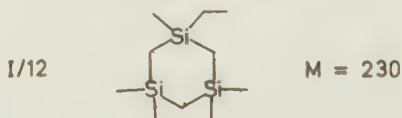
I/11a erklärt zwanglos die große Bildungstendenz des stabilen Ions $m/e = 129$ durch eine Retrosilaalkenaddition [$201-(CH_3)_2Si=CH_2$], ferner die Tatsache, daß (M^+-88) fehlt, denn das zu formulierende Radikalkation weist keine besseren Stabilisierungsmöglichkeiten auf als (M^+-88) des Tris(trimethylsilyl)methans. Daß dagegen (M^+-74) stattfindet, müßte auf die Sonderstellung der Ringmethylenwasserstoffe zurückgeführt werden. Allerdings fällt es schwer, für ein auf diesem Weg entstandenes Ion eine plausible Strukturformel anzugeben (Bicyclus, Disilabutadien nach Umlagerung?). Alternativ dazu macht Formel I/11b nicht verständlich, warum $m/e = 129$ leichter als bei I/9 oder I/2 gebildet werden sollte, Umlagerungen müßten hier wie dort beteiligt sein. Auch läßt MS I/12 hierfür aus SiH-Spaltung zu erwartende Signale vermissen. Obwohl ein nach (M^+-74) gebildetes Silacycloalkenradikalkation gespannter als das entsprechende (M^+-88)-Ion

aus Tris(trimethylsilyl)methan sein sollte, konnte seine Häufigkeit nach I/11b auch aufgrund der sterisch fixierten Nachbarschaft von $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ und CH_3 -Resten erklärt werden. Keiner der beiden Formeln I/11a und I/11b kann ein eindeutiger Vorzug gegeben werden. Eine dritte zu I/2 isomere Verbindung konnte leider nicht nachgewiesen werden, könnte sich allerdings durchaus in den Flanken des Hauptproduktes verbergen. Deshalb wurden in Schema 3.1a neben n_2 auch n_2'' angegeben.

MS I/12 sei wiedergegeben durch

m/e	215	203	202	201	187	141	129	127	115	113	99
% H	7	14,5	26	100	32	6	8	11	7	26	8
m/e	85	73	71	59	45	43	31				
% H	9	51	7	67	23	16	6				

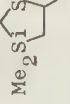
und erklärt sich widerspruchsfrei auch hinsichtlich der Retentionszeit durch Strukturvorschlag I/12 1-Athyl-1.3.3.5.5-pentamethyl-1.3.5-trisilacyclohexan.



3.2.1.3 1.1-Dimethylsilacyclobutan (II/1) und Photolyseprodukte

Die gleichen Blitzphotolysebedingungen wie bei System I/1 (Abs. 3.2.1.2) wurden eingehalten. Auf das Propenfilter wurde verzichtet. Wie das UV-Spektrum von II/1 (Abb. 2.1) erwarten läßt, wird durch das Propenfilter die relative Produktzusammensetzung nicht verändert, die Gesamtausbeute jedoch vermindert.

Bei Photolyse ohne Inertgaszusatz entstehen Produkte, die bei -196°C nicht vollständig kondensierbar sind. Der Restdampfdruck stimmt mit dem von kondensiertem Äthylen überein

MS Nr.	Summen- formel	Strukturformel	Mol- masse M	Isotopenverhältnis $m H_m : H_{m+1} : H_{m+2}$ gef. ber.	GC-Signal			Herkunft nach Schema 3.5
					h [1]	t_{Ret} [min]	$t_{1/2}$ [min]	
II/1	SiC_5H_{12}		100	100 100:11,5:3,8 100:10,7:3,8	19,2	4,3	0,2	Edukt $n_3^*(n_3, n_3', n_3'')$
II/2	SiC_5H_{12}	Me-CH=CH-SiHMe ₂ *)	100	85 100:10,0:4,9 100: 9,6:3,7	0,011	3,2	0,06	$n_3^*(n_3, n_3', n_3'')$
II/3	SiC_5H_{12}	H ₂ C=CH-CH ₂ -SiHMe ₂ *)	100	85 100: 8,6:4,0 100: 9,6:3,7	0,034	3,6	0,08	$n_3^*(n_3, n_3', n_3'')$
II/4	$Si_2C_6H_{18}$		144	144 100:16,7:7,8 100:16,9:7,8	1	6,7	0,2	$2n_1$
II/5	$Si_2C_8H_{20}$		172	157 100:17,7:8,5 100:18,1:8,0	0,038	18,5	0,2	$n_1 + n_3 (n_3', n_3'')$

Tab. 3.2 GC-MS-Analyse der Produkte aus der Blitzphotolyse von II/1

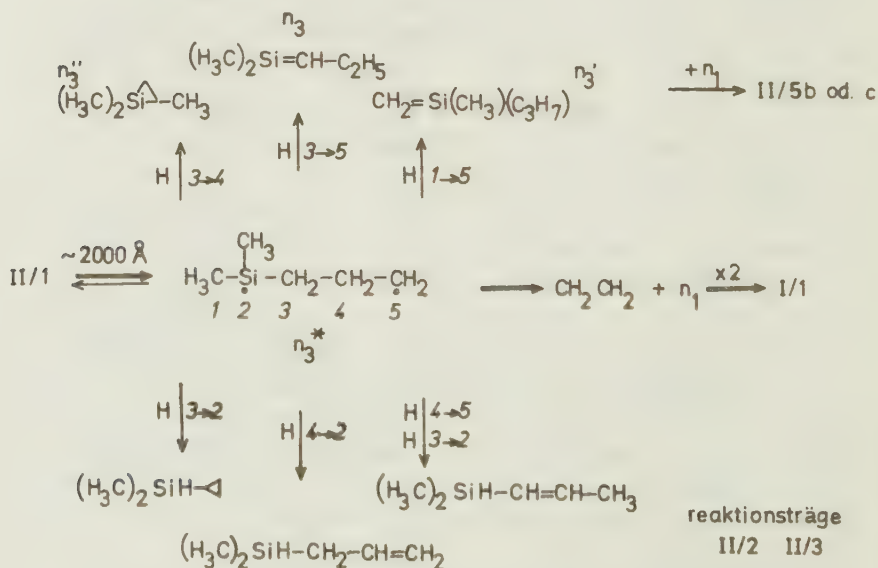
Strukturformeln (*) der Nebenprodukte nicht eindeutig gesichert (s.Text)

GC-Bedingungen: 50 m PPG-Golaysäule, He 2 ml/min, 8 min 30° isotherm, dann aufgeheizt 6°/min, Separator 200°. MS-Bedingungen: Ionisierung 70 eV; Beschleunigung 3 kV, Emission 500 µA, Quellentemp. 230°.

(Manometer Thermotron, Leybold). Die Retentionszeit des ersten gaschromatographischen Signals stimmt ebenfalls mit Äthylen überein (Squalansäule, Raumtemperatur). Quantitative Erfassung des Äthylens gelingt mit der angewandten Technik (Abs. 2.1.2) nicht.

Es entsteht ein Hauptprodukt und ein Nebenprodukt größerer Retentionszeit und zwei Nebenprodukte geringerer Retentionszeit als II/1 neben einer Vielzahl von Nebenprodukten 2. Grades nahe der GC-Nachweisgrenze, auf deren massenspektroskopische Erfassung durch gekoppelte GC-MS-Technik hier verzichtet wurde. Das Ergebnis der GC-MS-Untersuchung wird in Tab. 3.2 zusammengefaßt.

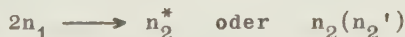
Auch hier läßt sich entsprechend System I/1 (Schema 3.1) ein Mechanismus als Ordnungsprinzip der Produkte angeben (Schema 3.5).



Schema 3.5 Die Produkte (I/1, II/5, II/2 und II/3) im System II/1 werden auf ein Primärprodukt zurückgeführt (s. Text).

Nach der GC-MS-Analyse sind Radikal- und Silylenreaktionen wiederum auszuschließen. Zwei der reaktionsträgen und eines der reaktiven Produkte n_3 , n_3' und n_3'' von den in Schema 3.5 angegebenen Umlagerungsprodukten des Diradikals n_3^* bilden sich. (n_3'' wird aufgrund geschätzter Arrheniusparameter⁴⁸⁾ ebenfalls als reaktiv eingeordnet). Im System I/1 dagegen entstehen durch Umlagerung allenfalls die reaktiven Zwischenprodukte n_2 , n_2' und n_2'' . Die Reaktionen in Schema 3.5 ließen sich auch ohne die Annahme des Diradikals n_3^* formulieren.

n_1 ist wichtigstes Zwischenprodukt, denn I/1 ist Hauptprodukt (Tab. 3.2 und Abs. 3.2.3.4). Das einzige Kreuzungsprodukt der reaktiven Produkte entsteht unter Beteiligung von n_1 . Dimerisierungsprodukte von n_3 (n_3' , n_3'') konnten nicht nachgewiesen werden und sind demnach bedeutungslos wie I/13 im System I/1. Bemerkenswerterweise ist n_2 (n_2') in diesem System auszuschließen, das Produkt I/2 bildet sich nicht. Die Reaktionen



werden daher bei der Aufstellung des Bruttoreaktionsschemas (Abs. 4) außer acht gelassen.

Die einzelnen Massenspektren werden im Folgenden besprochen.

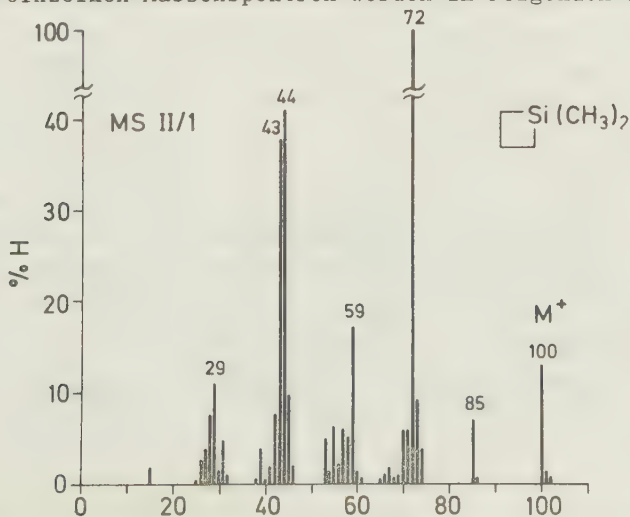
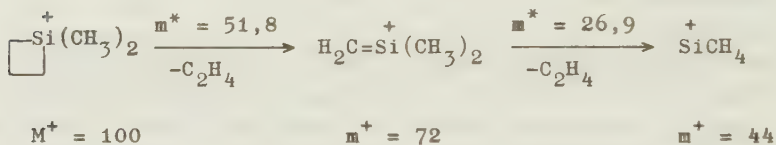


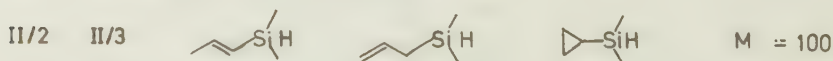
Abb. 3.7 Massenspektrum (70 eV) von 1.1-Dimethylsilacyclobutan

MS II/1 (Abb. 3.7) ist das Massenspektrum der Ausgangs-
verbindung 1.1-Dimethylsilacyclobutan II/1 und stimmt mit
dem 70 eV - Literaturspektrum ⁵¹⁾ bis auf eine kontinuierliche
Intensitätszunahme zu niederen m/e-Werten vollständig überein. Das Basissignal m/e = 72 entsteht nach der
metastabilen Bande m* = 51,8 durch Abspaltung von m = 28
aus M⁺ = 100 (Schema 3.6). CH₃-Abspaltung aus dem Molekül-
ion vermag nicht wirkungsvoll mit diesem Zerfall zu konkurrieren.



Schema 3.6 Häufige Fragmentierung in MS II/1

MS II/2 und MS II/3 (Abb. 3.8 und 3.9), die Massenspektren
der beiden leichter flüchtigen Nebenprodukte, weisen diese
Verbindungen als Strukturisomere von II/1 aus, Silacyclo-
hexan ⁵¹⁾ und 1-Methylsilacyclopentan ⁵¹⁾ lassen sich durch
Vergleich mit Literaturspektren ausschließen, Basissignal
dieser Verbindungen sollte m/e = 72 sein. Auch das Isomere
Vinyltrimethylsilan ⁴⁹⁾ kann ausgeschlossen werden. MS II/2
sollte dann entweder Spektrum des Propenyldimethylsilans
oder des Allyldimethylsilans sein in Übereinstimmung mit dem
Basissignal m/e = 59 (s.Abs. 3.2.1.1). MS II/3 weist als cha-
rakteristisches Signal m/e = 72 (M⁺-C₂H₄) auf. Dieser Zer-
fall erscheint ungewöhnlich für ein Alkenylsilan, und die
Strukturformel Cyclopropyldimethylsilan ist daher in Betracht
zu ziehen. Zwei der drei aufgezeichneten Verbindungen soll-
ten daher durch die Massenspektren MS II/2 und II/3 repräsen-
tiert werden:



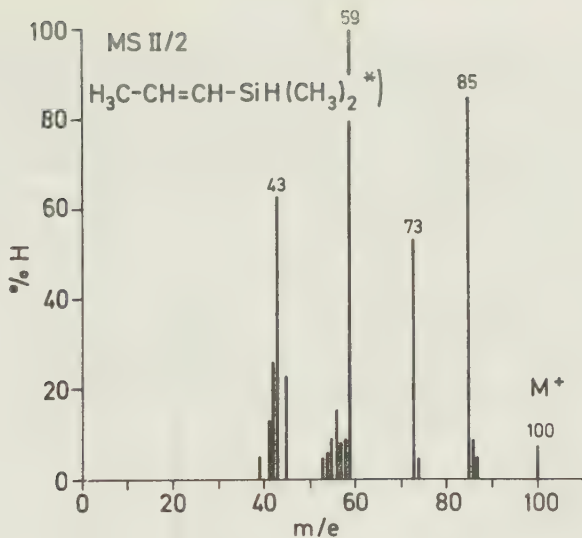


Abb. 3.8 Massenspektrum (70 eV) der zu II/1 isomeren Verbindung II/2 (s.Text)

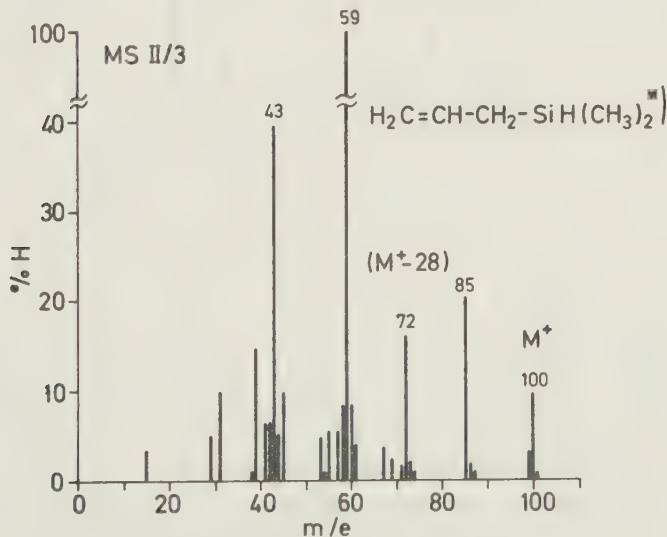


Abb. 3.9 Massenspektrum (70 eV) der zweiten zu II/1 isomeren Verbindung II/3 (s.Text)

MS II/4 als Massenspektrum des Hauptproduktes (Tab. 3.2) ist in allen Details identisch mit dem der unter gleichen Bedingungen vermessenen Verbindung I/1. Durch Anreicherungsversuche (Erhöhung des GC-Signals) wurde die Identität zusätzlich gesichert.

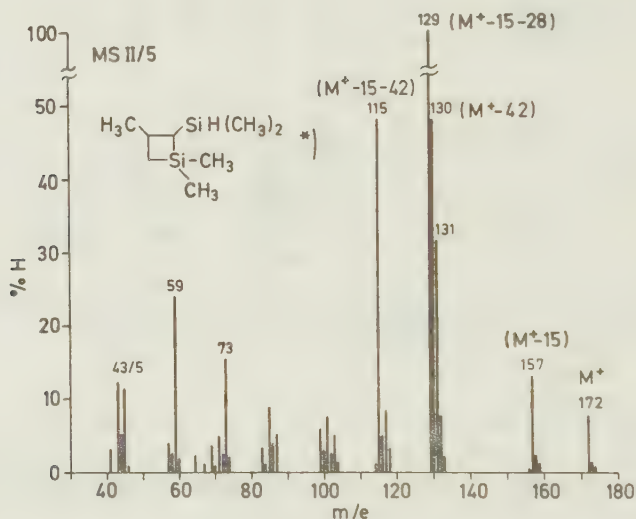


Abb. 3.10 Massenspektrum (70 eV) einer Verbindung $\text{Si}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$ (s.Text)

MS II/5 (Abb. 3.10 und Tab. 3.2) ist das Massenspektrum einer Verbindung, die nach der Summenformel (Ausgangsverbindung + SiC_3H_8) das Analogon zu I/2 im System I/1 ist. Charakteristisch ist die intensive geradzahlige Masse $m/e = 130$ (46% monoisotopisch); $m/e = 144$ (M^+-28) ist $< 1\%$. Die Höhe des Molekülionensignals spricht für eine Ringverbindung, sie ist größer als bei I/2 und ähnlichen Verbindungen. Ungesättigte Verbindungen werden ausgeschlossen: Silane mit endständigem Alkenylrest weisen intensive Signale (M^+-27)¹³⁾ und (M^+-41) auf, die hier fehlen bzw. als Isotopensignal zu verstehen sind (Abs. 3.2.1.1). Zu den Massenspektren der Ver-

bindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹³⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{CH}_2$ ⁴⁹⁾ gibt es Literaturangaben.

Für Silacycloalkane mit einer Dimethylen- oder Trimethylen-gruppierung im Ring würde man jedenfalls Eliminierung von Äthylen aus dem Molekölion erwarten (vgl. die Massenspektren von Monosilacycloalkanen⁵¹⁾, 1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-disilacyclopentan⁵⁴⁾ und 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclopentan¹³⁾). Damit und mit den üblichen Kriterien (Abs. 3.2.1.1) bleiben die drei möglichen Strukturformeln II/5a, II/5b und II/5c, zwischen denen aufgrund MS II/5 schwerlich zu entscheiden ist.

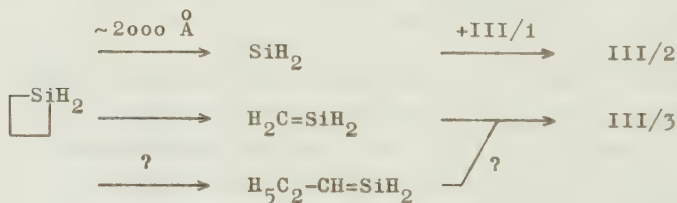


Gegen Formel II/5a spricht das tertiäre C-Atom zwischen Si-Atomen, die Auswirkung dieser Gruppierung wurde im Zusammenhang mit MS I/11 diskutiert. Die Intensität von (M^+-15) in MS II/5 ist ähnlich der in MS II/1, was für Formel II/5a spricht. Gegen Formel II/5b ließe sich allenfalls einwenden, daß man für ihr Massenspektrum eine ähnlich hohe Intensität für (M^+-15) erwarten würde wie bei 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclopentan. Dort ist (M^+-15) Basissignal. In MS II/5 ist allerdings der Zerfall $(157-28)$ möglich, der zum stabilen Ion $m/e = 129$ führt. Daß Formel II/5c ebenfalls für wahrscheinlich gehalten wird, ist einsichtig, wenn man für das Molekölion $(\text{II}/5\text{c})^+$ eine Umlagerung zur offenkettigen ungesättigten Verbindung mit Propylrest annimmt, ähnlich der im Schema 3.2 für I/1 formulierten. Das Intensitätsverhältnis $m/e = 129$ zu $m/e = 157$ wäre dann zwanglos erklärt, da Propylabspaltung effektiver als Methylabspaltung ist (Abs. 3.2.1.1). $m/e = 130$, durch Propenabspaltung aus M^+ , stünde dann in Analogie zu CH_2 -Abspaltung aus dem Molekölion von I/1, die nicht stattfindet und zu C_2H_4 -Eliminierung aus I/6, die beobachtet wird.

3.2.1.4 Silacyclobutan (III/1) und Photolyseprodukte

Die Blitzphotolyse von 5 Torr III/1 wurde unter den üblichen Entladungsbedingungen bei verschiedenen Argondrücken und Küvettenfenstermaterialien durchgeführt. Der Restdampfdruck der Produkte nach Kondensation bei -196°C entspricht wie bei System II/1 dem von Äthylen. Äthylen konnte durch hochauflösende Massenspektroskopie des Restgases nachgewiesen werden. Der Einfluß des Inertgaszusatzes bei verschiedenen Drücken und des Fenstermaterials (Suprasil, Herasil) auf die Produktzusammensetzung wurde mit Hilfe des Gesamtmassenspektrums anhand der hervorragenden Massen $m/e = 86, 88$ und $m/e = 102$ (s.u.) halbquantitativ verfolgt. Es konnte kein wesentlicher Einfluß auf das Höhenverhältnis dieser Signale festgestellt werden.

Nach der gaschromatographischen Untersuchung entsteht gegensätzlich zu den Systemen I/1 und II/1 kein dominantes Produkt. Durch GC-MS-Kopplung konnten die Massenspektren zweier GC-Signale erhalten werden, die die wesentlichen Massen des Gesamtmassenspektrums enthalten. Die geringe Produktkonzentration bedingt einen größeren Fehler in der Intensitätsbestimmung schwacher MS-Signale. Aufgrund des Ergebnisses, zusammengefaßt in Schema 3.7, wurde auf eine umfangreichere und genauere Untersuchung verzichtet.



Schema 3.7 Zwischenprodukte im System III/1

Wie in Schema 3.7 skizziert, entsteht im Gegensatz zu den Systemen I/1 und II/1 SiH_2 bei der Photolyse, denn III/2 resultiert durch Silyleneinschiebung. MS III/3 ist jedenfalls als Indiz für intermediäres Auftreten von $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ zu werten, möglicherweise ist bei der Bildung dieses Pro-

dukts analog zu den Systemen I/1 und II/1 (Schemata 3.1 und 3.5) auch ein reaktives Isomeres der Ausgangsverbindung beteiligt (Schema 3.7).

Die kinetische Erfassung dieses Systems (Abs. 3.3.3) wird im Vergleich zu I/1 und II/1 durch die Silylenbildung zusätzlich erschwert. Außerdem sind die UV-Spektren der Verbindung III/2 und III/3 unbekannt, die Synthese von III/3a ist bisher nicht gelungen (s. auch Abs. 2.1.1).

Die Massenspektren werden in der Reihenfolge der Retentionszeiten dargestellt und diskutiert.

MS III/1 (Abb. 3.11), das Massenspektrum der Ausgangsverbindung, stimmt mit den Literaturdaten ¹⁶⁾ überein. Es demonstriert die üblichen Zerfallsmöglichkeiten eines zyklischen Silaalkans. Das intensivste Massensignal $m/e = 44$, nach der metastabilen Bande $m^* = 26,9$ entstanden aus $(M^+ - C_2H_4)$, dürfte dem Silaäthylenradikalkation zukommen. Das Molekülion ist besonders stabil. Dem Strukturelement SiH_2 entspricht das Signal $m/e = 70$, nach $m^* = 68,0$ durch H_2 -Ab-

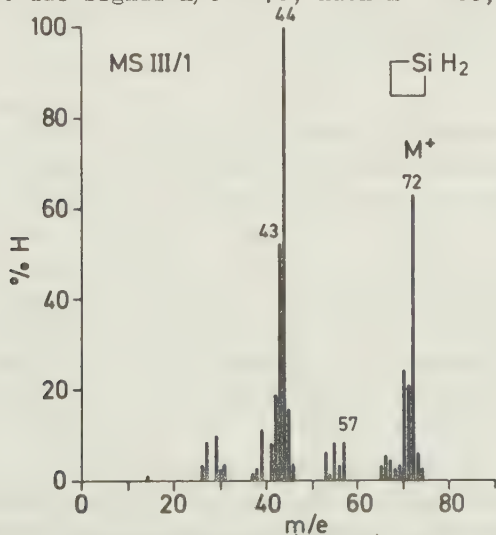


Abb. 3.11 Massenspektrum (70 eV) von Silacyclobutan

spaltung aus dem Molekölion resultierend. Da Methylradikale nur nach Umlagerung austreten können, ist $m/e = 57$ ($M^+ - CH_3$) besonders schwach. CH_2 - oder C_3H_6 -Verlust des Molekölions findet nicht in nennenswertem Maße statt.

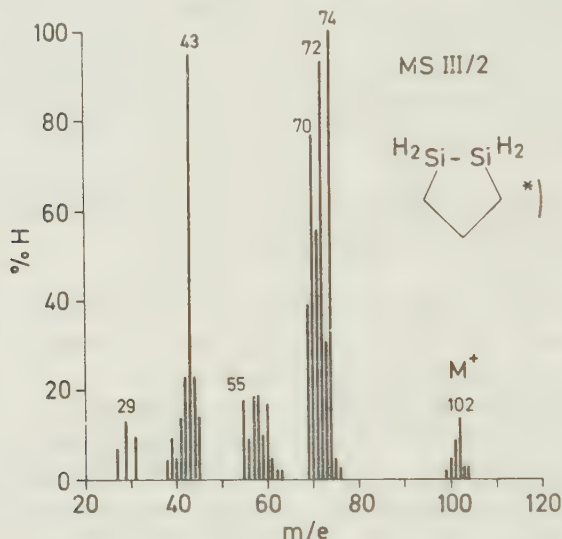
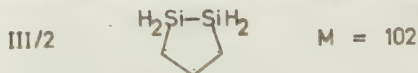


Abb. 3.12 Massenspektrum (70 eV) von 1,2-Disilacyclopentan oder Isomerem

MS III/2 wird unter Berücksichtigung der bisher dargelegten Prinzipien interpretiert als Massenspektrum einer der beiden strukturisomeren Verbindungen 1,2-Disilacyclopentan III/2a oder 1-Silylsilacyclobutan III/2b, zwischen denen ohne weiteres schwerlich zu differenzieren ist. Die Summenformel entspricht formaler Addition von III/1 und SiH_2 . Silacyclobutane reagieren mit Silylenen unter Ringerweiterung⁵⁵⁾, deshalb wird sicherlich III/2a bevorzugt:



MS III/3 ließe sich nach dem bisher Gesagten als das Massenspektrum von 1,3-Disilacyclobutan III/3a verstehen. Überraschend wäre dann jedoch das Signal $m/e = 74$ ($M^+ - CH_2$).

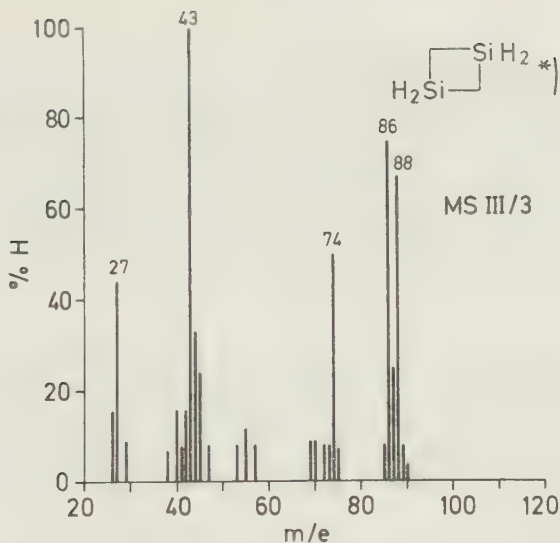


Abb. 3.13 Massenspektrum (70 eV) von III/3
(Zur Zuordnung s. Text)

Derartig effektive Abspaltung eines Methylenmoleküls aus dem Molekülion wäre ein seltener, wenn nicht gar einmaliger Zerfall (s. auch MS I/1). Als Alternative zu III/3a bietet sich der Strukturvorschlag 1,3-Disilacyclohexan III/3b oder der eines Isomeren dieser Verbindung an. $m/e = 116$ müßte dann Molekülionensignal sein. III/3b ließe das Massenspektrum zwanglos verstehen (vgl. Diskussion MS I/5) und würde überdies die gegenüber III/2 vergrößerte Retentionszeit erklären. $m/e = 116$ findet sich im Gesamtmassenspektrum.



III/3a wäre Dimerisationsprodukt des Silaäthylens analog zu I/1 im System II/1. III/3b entspräche I/2 und II/5 bei der Photolyse von I/1 bzw. II/1 und wäre wie dort als Additionsprodukt eines kurzlebigen Isomeren der Ausgangsverbindung mit Silaäthylen zu verstehen. Beide möglichen Strukturen sind daher als Hinweis auf die photolytische Erzeugung von Silaäthylen $H_2C=SiH_2$ anzusehen.

3.2.1.5 Chlormethylsilan(VII)

Chlormethylsilan(VII) sollte bei der Photolyse Silaäthylen liefern, wenn es sich analog zu Alkylhalogeniden ⁵⁶⁾ verhält. Für Äthylchlorid wiesen R.Schindler und M.H.J.Wijnen nach ⁵⁷⁾, daß neben Äthyl-Radikalen auch Äthylen im Primärschritt entsteht. Pyrolytische Untersuchungen des Systems VII scheinen bisher nicht durchgeführt worden zu sein.

Das Absorptionsspektrum (Abb. 2.2) ist sowohl zur Photolyse wie zum UV-Nachweis von Produkten im Bereich $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ geeignet. Eine Voruntersuchung mit dem Ziel einer Abschätzung der möglichen Photoprodukte wurde durchgeführt. Dazu wurde das Gesamtmassenspektrum (70 eV) des Blitzphotolysats mit MS VII verglichen.

MS VII ist charakterisiert durch das intensivste Signal (M^+-CH_3) mit $m^* = 52,8$ und durch $[(M^+-H)-HCl]$ mit $m^* = 23.4$. Neben dem zweiten Zerfall ist (M^+-HCl), führend zum Sila-äthylenradikalkation, weniger bedeutsam. Intensive Signale sind ferner (M^+-H), intensiver als M^+ , und (M^+-CH_3-2H). Daß bei VII (M^+-CH_3) mit hoher Ausbeute stattfindet, muß auf die große intramolekulare Beweglichkeit des Cl-Atoms zurückgeführt werden.

Im Spektrum des Photolysats wird bereits bei geringer Verstärkung deutliche Erhöhung der Signale $m/e = 59; 89; 75; 109; 35; 86 \dots 88$ in abnehmender Reihenfolge erkannt. Auszuschließen ist hiernach, daß III/1 ($M=88$) einziges Photoprodukt ist. $CH_3SiH_2CH_2SiH_2Cl$ mit $M^+ = 124$, (M^+-CH_3) = 109 und (M^+-Cl) = 89 könnte vorhanden sein, ein Produkt, das aus der Reaktion von III/1 mit HCl entstehen sollte. Dann ist jedoch nicht anzunehmen, daß es neben HCl und III/1 einziges wesentliches Produkt ist, sonst würde man nämlich für die Intensitäten $m^+(109) > m^+(89)$ erwarten, entsprechend dem ebenfalls aufgenommenen Spektrum des Trimethylchlorasilans, bei dem CH_3 -Abspaltung (100%) die Cl-Abspaltung (22%) deutlich übertrifft. Die gefundenen Massen $m/e < 90$ ließen sich zwanglos den Verbindungen $H_3SiCH_2CH_2SiH_3$ (oder Isomeres) und HCl zuordnen.

In dieser Analyse lassen sich Ansätze für eine Bestätigung der Analogie zwischen VII und Äthyl-chlorid sehen. Jedoch sollten insbesondere wegen der Verbindung $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ Radikalreaktionen stattfinden. Radikale neben Silaäthylen führen zu Polymerisationsprodukten, die auch in geringer Menge die kinetische Extinktionsmessung empfindlich stören (Abs. 3.3.1.1 und 3.3.3).

3.2.2 Abfangversuche

Abfangexperimente, Reaktionen der Zwischenstufen mit definiert zugesetzten Fremdgasen, sollten weitere Information über Beschaffenheit und Anzahl der Zwischenprodukte sowie über den Einfluß der Rekombination zur Ausgangsverbindung ergeben und zur Überprüfung der aus den Kombinations- und Kreuzungsprodukten (Abs. 3.2.1.2-3.2.1.4) gezogenen Schlüsse dienen. Die Wahl geeigneter Reaktionssysteme unterliegt einigen Einschränkungen, besonders dann, wenn kinetische Messungen angestrebt werden sollen.

1. Die Ausgangsverbindungen beginnen etwa bei $2200 \text{ \AA}$ zu absorbieren. Extinktionsänderungen wurden im gleichen Wellenlängenbereich beobachtet. Die Absorption der Abfangreagenzien sollte um $2100 \text{ \AA}$ gering sein. Nur dann läßt sich Eigenabsorption der Reagenzien und eventuelle Photolyse durch Filter vermeiden. Kinetische Messungen der Extinktionsänderungen im Wellenlängenbereich von $2000 - 2200 \text{ \AA}$ sind nur dann einfach zu interpretieren, wenn die Abfangprodukte hier nicht meßbar absorbieren.
2. Da die Eigenabsorption nur geringe Drucke erlaubt, müssen die Abfangreaktionen rasch sein, wenn sie mit Rekombinationsreaktionen konkurrieren sollen.
3. Die Reagenzien sollten ausschließlich und selektiv mit Zwischenprodukten reagieren.
4. Die Abfangprodukte sollten reaktionsträge Verbindungen sein, andernfalls würden kinetisch unübersichtliche Folgereaktionen eintreten (keine bifunktionellen Reagenzien).
5. Nicht nur die optische, auch die gaschromatographische bzw. massenspektroskopische Unterscheidung von den Ausgangsverbindungen muß möglich sein.

3.2.2.1 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1) und Methanol

Die Kombination I/1-CH₃OH erfüllt die Forderungen 1-5 (Abs. 3.2.2) gut. Bedingung 3 wird hinreichend erfüllt, auch nach 12 stündiger Mischzeit der Gase konnte keine Druckabnahme von I/1 durch Extinktionskontrolle festgestellt werden. Durch gekoppelte GC-MS-Technik wurde eine in der Herasilküvette mit Propenfilter sechsfach beblitzte Gasmischung von 5 Torr I/1 und 0,1 Torr CH₃OH in 400 Torr Argon untersucht. Zwei neue Substanzen V/1 und V/2 wurden neben I/2 und Spuren von I/4 identifiziert.

MS V/1 (Abb. 3.14), das Massenspektrum des Hauptproduktes, wurde auch von unabhängig synthetisiertem Trimethylmethoxysilan V/1 gewonnen. Anreicherungsversuche sichern die Identität zusätzlich. Das Spektrum stimmt befriedigend mit Literaturangaben überein⁵⁸⁾ und wurde von W. Baumeister diskutiert⁵²⁾. Basissignal ist $m/e = 89$ ($M^+ - 15$). Die metastabile Bande $m^* = 39,1$ setzt $m/e = 89$ und $m/e = 59$ in Beziehung (CH_2O -Abspaltung).

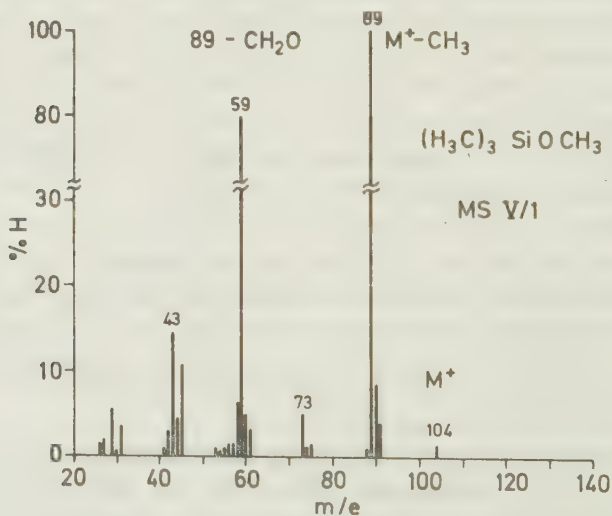
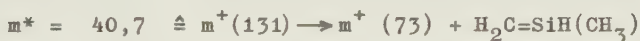
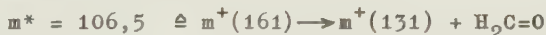


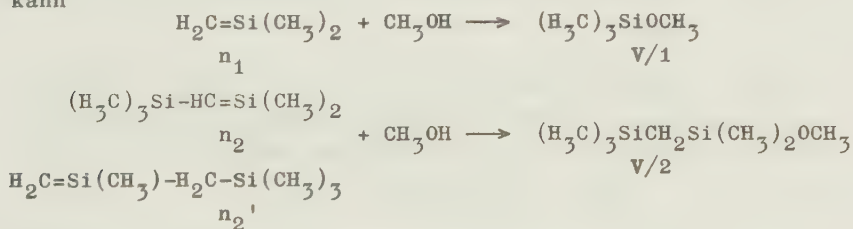
Abb. 3.14 Massenspektrum (70 eV) von Methoxytrimethylsilan

MS V/2 (Abb. 3.15), das Massenspektrum des zweiten Reaktionsproduktes mit CH_3OH , ist identisch mit dem von unabhängig synthetisiertem Trimethylsilylmethyl-dimethylmethoxysilan V/2. Die Zuordnung wird durch die Retentionszeit bestätigt. Das Spektrum entspricht der Erwartung aufgrund der Kenntnis von MS V/1, der Disiloxan- und Silan-Spektren. Wie bei Hexa-methyldisiloxan (MS I/4) ist das Molekülionensignal äußerst schwach ($H_{m/e=176} \leq 0,01\%$). $m/e = 161$ (M^+-CH_3) ist Basissignal, $m/2e = 73$ ($\text{M}^{++}-2\text{CH}_3$) ist vorhanden. Das Sauerstoffatom übt eine stabilisierende Wirkung auf die Silylkationen aus. Als intensivste metastabile Banden seien aufgezählt:



Bei höheren Methanoldrucken lassen sich Spuren von V/2, nicht dagegen von V/1 auch in der nichtphotolysierten Vergleichsmischung gaschromatographisch nachweisen.

V/1 ist zweifelsfrei als Abfangprodukt des kurzlebigen Moleküls n_1 (vgl. Schema 3.1 und 3.5) zu verstehen und gemäß der Erwartung Hauptprodukt (Abs. 3.2.1.2 u. 3.2.3.3). V/2 kann



Schema 3.8 Abfangreaktionen im System I/1 + CH_3OH

Abfangprodukt von n_2 und/oder von n_2' sein (Schema 3.8). Die Abwesenheit weiterer Produkte in GC-MS-erfaßbarer Konzentration

spricht gegen die eventuell mögliche Silacyclopropan-Strukturformel n_2'' .

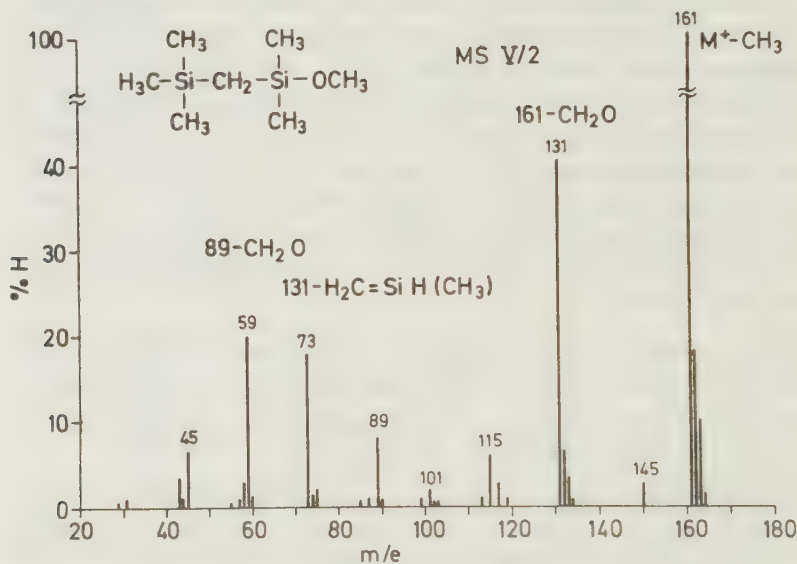


Abb. 3.15 Massenspektrum (70 eV) von Trimethylsilylmethyl-dimethylmethoxysilan

3.2.2.2 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1) und Wasser

H_2O als Abfangreagens im System I/1 sollte ähnlich geeignet sein wie CH_3OH . Analog zu Schema 3.8 würde man Bildung von Trimethylsilanol erwarten. Allerdings wird Forderung 4 (Abs. 3.2.2) nicht erfüllt, H_2O ist bifunktionell.

Hauptprodukt in diesem System ist jedoch Hexamethyldisiloxan I/4, nachgewiesen durch GC-MS-Kopplung. Das GC-Signal I/4 ist gegenüber der unbeblitzten Mischung drastisch erhöht. Ein weiteres, leichter flüchtiges Produkt VI konnte massenspektroskopisch erfaßt werden. Seine Retentionszeit gleicht der von Trimethylsilanol. Das Massenspektrum weist diese Verbindung jedoch eindeutig als Disiloxan der Masse 148 mit Methyl- und Äthylgruppen aus. Ein wahrscheinlicher Strukturvorschlag sei

gegeben



Sowohl die Bildung von I/4 ($2n_1 + \text{H}_2\text{O}$) wie auch die von VI($n_{11} + n_{13} + \text{H}_2\text{O}$) ist mit den in Schema 3.1a formulierten Zwischenprodukten verständlich.

Den Gründen für das Mißlingen des Trimethylsilanol-Nachweises wurde nicht genauer nachgegangen. Bereits bei einmaligem Beblitzen werden die Siloxane nachgewiesen. Dies deutet auf ungenügenden H_2O -Druck hin (Beblitzte Mischungen: 5 Torr I/1, 5 Torr H_2O , 600 Torr Argon). Die Eigenabsorption von H_2O setzt jedoch einer Druckerhöhung Grenzen. Kinetische Untersuchungen wurden daher nicht durchgeführt.

3.2.2.3 1.1.3.3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan und Alkene

Im System I/1-Äthylen würde man II/1 als Abfangprodukt erwarten (Abs. 1 u. 5.1). Unter den experimentellen Bedingungen (s.u.) gelang der Nachweis jedoch nicht (s.a. Gl.(5.7) Abs. 5.3).

Daß 1 Torr Äthylenzusatz keinen feststellbaren Einfluß auf die Produktzusammensetzung im System I/1 hat, ist ein wichtiges Ergebnis. Aufgrund dieser Beobachtung läßt sich ausschließen, daß die Produkte II/2, II/3 und II/5 nach $n_1 + \text{Äthylen}$ bzw. $2n_1 + \text{Äthylen}$ zustandekommen. Der Druck des in II/1 photolytisch erzeugten Äthylens ist wesentlich kleiner als 1 Torr. Hierin ist ein indirekter Beweis für die Bildung der Moleküle n_3 bzw. n_3' nach Schema 3.5 zu sehen.

Blitzphotolyse von 600 Torr einer Mischung von I/1, C_2H_4 und Argon im Verhältnis 1:10:100 führt zu einer Vielzahl von Produkten, Folge des hohen Äthylendrucks. Trotz Propenfilter (15 Torr) wird Äthylen photolysiert. Bei einem Mischungsverhältnis von 1:0,2:100 findet man kein wesentliches Produkt. Um sicherzustellen, daß II/1 hier nicht übersehen wurde, seine Retentionszeit ist kaum größer als die der Verunreinigung I/4,

wurde der Versuch mit Propen wiederholt. Die Konzentration des gesuchten Adduktes lag jedoch unter der GC-MS-Nachweisgrenze.

Einsatz reaktiverer Alkene erscheint wenig aussichtsreich, denn die langwellige Verschiebung des Absorptionsspektrums kompensiert den Vorteil eines niedrigen, wirkungsvolle Konkurrenz ermöglichenden Druckes. Dementsprechend erwiesen sich die Gaschromatogramme beblitzter 1.3-Cyclohexadien-I/1-Mischungen (Mischungsverhältnisse 2,5:1 und 12,5:1) als identisch mit dem Chromatogramm des reinen beblitzten 1.3-Cyclohexadiens. Im Gesamtmassenspektrum konnte keine Erhöhung der Massen ($M^+ - 15$) und ($M^+ - 28$) des erwarteten Diels-Alder-Adduktes ($M = 152$) nachgewiesen werden.

3.2.2.4 1.1-Dimethylsilacyclobutan (II/1) und Methanol

Methanol wurde auch im System II/1 eingesetzt. Im Photolysat, erhalten aus einer unter den üblichen Bedingungen, ohne Propenfilter beblitzten Mischung von 5 Torr II/1, 1 Torr CH_3OH und 400 Torr Argon, findet man als Hauptprodukt die Verbindung V/1, gaschromatographisch identifiziert durch Anreicherung. Die Bildung der Produkte, die man ohne Methanolzusatz erhält, wird nicht vollständig unterdrückt. Produkt V/2 wird nicht gebildet, es ließ sich eindeutig durch GC-Vergleich ausschließen. Die nicht photolysierte Vergleichsprobe, in gleicher Weise wie die photolysierte aufbewahrt und gewonnen, enthält, verglichen mit der reinen Substanz II/1, ein neues Produkt geringer Konzentration, dessen Retentionszeit größer als die von II/1 und kleiner als die von V/2 ist. Es muß sich um das thermische Reaktionsprodukt von II/1 und CH_3OH , nämlich V/3 (Schema 3.9), handeln. Die Bildungsgeschwindigkeit dieses Produktes ist zu gering, um sich bei 12stündiger Lagerung der Ausgangsgasmischung bei Raumtemperatur durch eine Extinktionsabnahme von II/1 bemerkbar zu machen. Das Signal V/3 ist nach der Photolyse deutlich erhöht.

Zuverlässigere Werte für die absorbierte Lichtmenge erhält man, wenn man aktinometrisch die durch die Substanz hervorgerufene Abschwächung des Lichts bestimmt. Dazu wurde die Küvette mit 300 Torr HBr (maximale Lichtabsorption, $I \approx 0$) gefüllt und der Küvettenmantel mit Substanz I/1 beschickt, genauer mit Mischungen aus I/1 und jeweils 15 Torr Propen. Abb. 3.16 zeigt das Meßergebnis. Die genaue gasartunabhängige und notwendigerweise quecksilberfreie Druckmessung wurde durch Verwendung des kapazitätsmanometers ermöglicht. Hier wie im Folgenden wurde auf die genaue Einhaltung gleicher Entladungsbedingungen geachtet (18 kV Ladespannung, 480 Torr N_2 -Spüldruck).

Mit steigendem Druck I/1 im küvettenmantel $p_{M, I/1}$ nimmt der in der Küvette durch den Lichtblitz erzeugte Wasserstoffdruck p_{H_2} ab. Die im Mantel absorbierte Lichtmenge ($I_0 - I$) bzw. der Druck p^* der angeregten Moleküle I/1 (wegen Quantenausbeute $\Phi_{H_2} = 1$ ist $I_0 - I = p^*$) ergibt sich als Differenz von p_{H_2} und p_{H_2} bei $p_{M, I/1} = 0$.

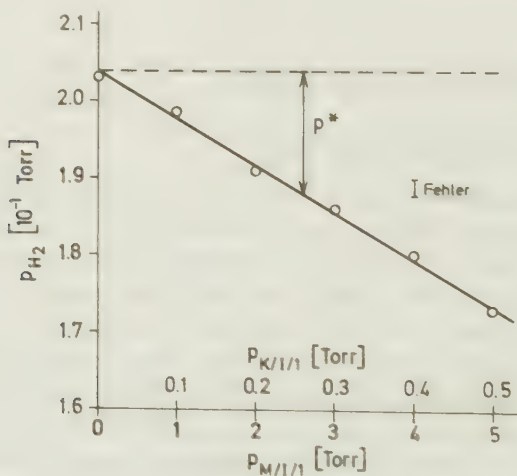


Abb. 3.16 Aktinometrische Bestimmung der Lichtabsorption von I/1. Pro Blitz aus HBr erzeugter Wasserstoff in der Küvette in Abhängigkeit von I/1 im Küvettenmantel. p^* ist der Druck angeregter Moleküle I/1 bei einer Küvettenfüllung $p_{K, I/1}$ (s. Text)

Für den Fall kleiner optischer Dichten läßt sich das Lambert-Beersche-Gesetz linear annähern durch

$$I_0 - I = I_0 \cdot 2,303 \epsilon_{\text{pd}}/RT \quad (3.1)$$

Wie Abb. 3.16 zeigt, ist diese Linearität für Substanz I/1 bei einer Weglänge von $d_M = 0,3$ cm (lichte Weite des Küvettenmantels) und Drucken bis zu 5 Torr gewährleistet. Man entnimmt der Abbildung das Produkt

$$I_0 \cdot \epsilon_{\text{eff}}/I/1 = (163 \pm 2) \text{ Torr} \cdot \text{l/mol cm} \quad (3.2)$$

mit dem effektiven Extinktionskoeffizienten der Substanz I/1. I_0 selbst läßt sich wegen des begrenzten Dampfdrucks nicht bestimmen.

Um die p^* -Werte auf die Küvette übertragen zu können, muß der Einfluß der unterschiedlichen Geometrie von Küvette und Mantel überprüft werden. Dazu wurde die durch HBr im Mantel hervorgerufene Lichtabschwächung Δp_{H_2} mit der Lichtabsorption von HBr in der Küvette (p_{H_2}) verglichen. Nach

$$(I_0 - I)_K / (I_0 - I)_M = (p_{HBr} d_{\text{eff}})_K / (p_{HBr} d)_M = p_{H_2} / \Delta p_{H_2} \quad (3.3)$$

aus (3.1) erhält man $d_{\text{eff}} = (2,8 \pm 0,3)$ cm. [$p_{H_2} = (1,91 \pm 0,07) 10^{-2}$ Torr und $\Delta p_{H_2} = (2,94 \pm 0,14) 10^{-2}$ Torr jeweils aus drei Messungen bei 1 Torr HBr innen bzw. 14,5 Torr HBr außen und 300 Torr HBr innen].

d_{eff} stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem tatsächlichen Küvettendurchmesser $d = 3,0$ cm überein. Damit läßt sich die Abszisse in Abb. 3.16 umrechnen und p^* als Funktion des Küvettendrucks zu

$$p^* = 0,0625 p_{K/I/1} \quad (3.4)$$

entnehmen.

3.2.3.2 Quantenausbeute im System 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1)

Zum Vergleich mit der Endextinktion wurde die Stoffbilanz gaschromatographisch bestimmt. Aus Abnahme der Ausgangsverbindung durch Photolyse und Druck des Produktes I/2 läßt sich der Verlust durch Polymerisation abschätzen. Die Nebenprodukte im System I/1 können vernachlässigt werden (Abs. 3.2.12, Tab. 3.1). Aus der Druckabhängigkeit des Produkts I/2 erhält man u.a. als wichtigstes Ergebnis den Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{eff}}/I/1$.

Die relative Abnahme $\Delta p/p$ der Ausgangsverbindung pro Blitz (gleiche Bedingungen wie 3.2.3.1) wurde durch Vergleich der Gaschromatogramme (PPG-Säule, 80°) gleich behandelter Proben der Verbindung I/1 vor und nach der Photolyse ermittelt, jeweils versehen mit Verbindung V/2 als internem, durch Druckmessung dosiertem Standard. Über jeweils fünf Messungen wurde gemittelt.

Die relative Abnahme und mit (3.4) die Verlustquantenausbeute wurde bestimmt

für 0,4 Torr I/1 in 400 Torr Argon
zu $\Delta p/p = (0,2 \pm 1,0)\%$, $\Phi_V = 0,03 \pm 0,16$
und für 0,4 Torr I/1 ohne Inertgas
zu $\Delta p/p = (1,3 \pm 1,3)\%$, $\Phi_V = 0,2 \pm 0,2$.

Obwohl die angegebene Fehlerbreite groß ist (sie ergibt sich aus der Kombination jeweils ungünstigster Wertepaare des ebenfalls mit einem Fehler behafteten mittleren Flächenverhältnisses), wird deutlich, daß Φ_V gering ist und in der Größenordnung von $\Phi_{I/2}$ liegt (s.u.).

Abb. 3.17 zeigt den in gleicher Weise bestimmten Enddruck $p_{I/2}$ nach dem Photolyseblitz als Funktion des Ausgangsdruckes $p_{I/1}$ bei konstantem Inertgasdruck von 400 Torr Argon (Entladungsbedingungen wie 3.2.3.2, Filter 15 Torr Propen). Falls nötig, wurde zur Vergrößerung der Stoffmenge Aceton hinzukondensiert oder zur Verbesserung des Flächenverhältnisses mehrfach beblitzt. Die relative Detektorenempfindlichkeit $f_{I/2}$

der Verbindung I/2 bezogen auf Verbindung I/1 wurde über Standardmischungen aus den gaschromatographisch reinen Verbindungen zu $f_{I/2} = 1,55 \pm 0,02$ bestimmt und mehrfach kontrolliert. $f_{I/2}$ ist nahezu gleich dem Massenverhältnis der beiden Substanzen $M_{I/2}/M_{I/1} = 1,5$, wie bei analogen Verbindungen im Flammenionisationsdetektor üblich.

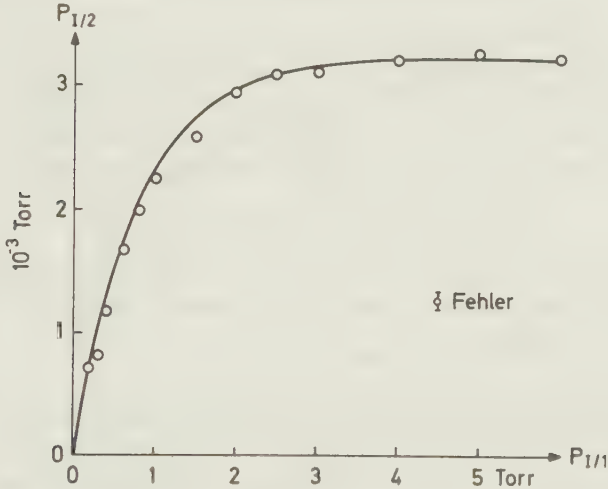


Abb. 3.17 Ausbeute an I/2 pro Lichtblitz als Funktion des Küvettenfülldruckes $p_{I/1}$ (400 Torr Argon Gesamtdruck). Die durchgezogene Kurve wurde angepaßt.

Die Übereinstimmung der Meßpunkte in Abb. 3.17 mit der berechneten Kurve belegt die Proportionalität zwischen absorbierter Lichtmenge ($I_0 - I$) und $p_{I/2}$ nach

$$p_{I/2} = \Phi_{I/2} (I_0 - I) \quad (3.5)$$

Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt dann

$$p_{I/2} = \Phi_{I/2} I_0 (1 - 10^{-\epsilon_{I/1} p_{I/1} / RT}) \quad (3.6)$$

Die Kurve wurde hiernach mit den graphisch ermittelten Konstanten

$$\Phi_{I/2} \cdot I_0 = 3,22 \cdot 10^{-3} \text{ Torr und } \epsilon_{I/1} = 3340 \text{ l/mol cm}$$

errechnet. Zusammen mit (3.2) erhält man

$$\epsilon_{I/1/\text{eff}} = (3300 \pm 200) \text{ l/mol cm}; I_0 = (5,0 \pm 0,5) 10^{-2} \text{ Torr};$$

$$\text{und} \quad \phi_{I/2} = 0,06 \pm 0,01 \quad (3.7)$$

Vergleich dieser Werte mit $I_0(N_2O) = 0,06 \text{ Torr}$ und mit einem durch Integration des Absorptionsspektrums von I/1 im Intervall $\lambda = 2150 \dots 1750 \text{ \AA}$ gewonnenen $\epsilon_{I/1}^0 = 3000 \text{ l/(mol cm)}$ läßt die Werte vernünftig erscheinen. $\phi_{I/2}$ muß als mittlere Quantenausbeute über den Wellenlängenbereich betrachtet werden.

Ohne Inertgas ist die Ausbeute an I/2 geringer, $p_{I/2} = 0,06 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ bei $0,1 \text{ Torr I/1}$ gegenüber $p_{I/2} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ mit Inertgas.

Das Ergebnis läßt sich, wie folgt, zusammenfassen:
Lichtabsorption der Verbindung I/1 im Wellenlängenbereich $\sim 2200 \dots 1750 \text{ \AA}$ führt nur in geringem Ausmaß zu neuen Produkten. Es ist daher wahrscheinlich, daß die photochemische Sekundärreaktion überwiegend Rekombination eines Zwischenproduktes zur Ausgangsverbindung ist (Abs. 3.2.1.2).

Obwohl nach Fensterverschmutzung und Extinktionsmessung (Abs. 3.3.1.1) Polymerisation stattfindet, handelt es sich dabei mengenmäßig nur um einen geringen Anteil.

Produkt I/2 kann kaum als Folge einer Konkurrenz der Reaktionen $2n_1 \rightarrow I/2$ und $n_1 + I/1 \rightarrow I/2$ verstanden werden, $p_{I/2}$ müßte in diesem Fall neben der Abhängigkeit von $(I_0 - I)$ auch mit $p_{I/1}$ zunehmen, was nicht der Fall ist.

Kenntnis des effektiven Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{I/1/\text{eff}}$ ermöglicht es, die Inhomogenität im Druck angeregter Moleküle über den Küvettenquerschnitt abzuschätzen (Abs. 3.3.1.1).

3.2.3.3 Quantenausbeute im System 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan und Methanol

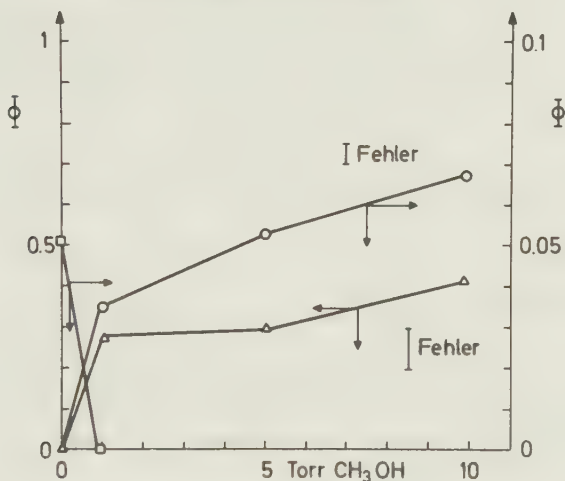


Abb. 3.18 Quantenausbeute pro Blitz an V/1 (Δ), V/2 (○) und I/2 (□) in Abhängigkeit vom Methanoldruck bei konstantem Druck I/1 von 0,4 Torr (Gesamtdruck 400 Torr Ar)

Das Ergebnis der quantitativen gaschromatographischen Untersuchung im System I/1-CH₃OH bei hohem Inertgasdruck ist in Abb. 3.17 zusammengefaßt. Mischungen von 0,4 Torr I/1 und Methanol in Argon bei einem Gesamtdruck von 400 Torr wurden unter den üblichen Bedingungen (Abs. 3.2.3.1) blitzphotolytisiert. Aufgetragen wurde die Quantenausbeute Φ , mit (3.4) ergibt sich die Stoffmenge in Torr. Die relative Detektorempfindlichkeit bezogen auf I/1 ($f_{I/1} = 1$) wurde zu $f_{V/1} = 0,65 \pm 0,05$ und $f_{V/2} = 1,25 \pm 0,10$ ermittelt und mehrfach kontrolliert. Die f-Werte entsprechen den molekularen Massen. (Proportionalität des f-Wertes zur Zahl der C-Atome ergäbe $f_{V/1} = 0,67$; $f_{I/1} = 1$; $f_{V/2} = 1,17$; $f_{I/2} = 1,50$) Die gepackte PPG-Säule (80°, nach 7,25 min 100°) wurde verwandt, trotz der Komplexität des Gemisches konnten gut aufgelöste Signale erzielt werden. Der besonders bei V/1 große Meßfehler ergibt sich aus der hohen Flüchtigkeit und damit schlecht reprodu-

zierbaren Injektion. Der Mittelwert jeweils zweier Messungen wurde angegeben. Nach zwölfstündiger Mischzeit läßt sich in der Vergleichsprobe V/2 nachweisen. Die Ausbeute dieser Dunkelreaktion steht zur Photoreaktion im Verhältnis 1:10. Die identische Behandlung von photolysierter und Vergleichsmischung ermöglicht die Korrektur dieses Fehlers.

Ohne Inertgas wurde für eine Mischung von 0,1 Torr I/1 und 0,1 Torr CH_3OH $\Phi_{V/1} = 0,21 \pm 0,01$ und $\Phi_{V/2} = 0,008 \pm 0,0005$ erhalten.

Aus dem Meßergebnis folgt:

Einziges Produkt mit $\Phi > 0,1$ ist V/1. Die Gesamtproduktquantenausbeute ist etwa das zehnfache der Ausbeute ohne Methanol. Die maximale Ausbeute $\Phi_{V/1} = 2$ wird jedoch nicht erreicht. Bereits bei geringem CH_3OH -Druck sinkt $\Phi_{I/2}$ unter die Nachweisgrenze, d.h. $\Phi_{I/2} \leq 0,003$.

Die Ausbeute von V/2 liegt in der Größenordnung von I/2 ohne CH_3OH . Neben V/1 ist V/2 vernachlässigbar. Ungefähr ließe sich daher der Druck an V/1 auch aus der Abnahme von I/1 durch Endextinktionsmessung ermitteln (Fehler $\sim 10\%$).

Die Ausbeute von V/2 wächst außerhalb der Fehlergrenze mit dem CH_3OH -Druck.

Ungeachtet der Produkte mit $\Phi < 0,1$ könnte der Reaktion nach der Stöchiometrie ein einfacher, kinetisch leicht zu erfassender Mechanismus zugrunde liegen.

3.2.3.4 Quantenausbeute in den Systemen 1.1-Dimethylsilacyclobutan (II/1) ohne und mit Methanol

Die der Verbindung II/1 zur Absorption zur Verfügung stehende Lichtmenge $I_{o/II/1}$ und ihr effektiver Extinktionskoeffizient $\epsilon_{II/1}$ lassen sich abschätzen. Die Blitzphotolyse von II/1 wurde ohne Propenfilter ausgeführt. $I_{o/I/1}$ ohne Propenfilter beträgt $(8,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ Torr pro Blitz. Verbindung II/1 beginnt kürzerwellig zu absorbieren ($\epsilon_{2060}^0 = 25 \text{ l/mol cm}$). Als kurz-

wellige Grenze des Absorptionsintervalls $\Delta\lambda$ wird wie bei I/1 (Abs. 3.2.3.2) 1750 Å angenommen. Unter Voraussetzung

Ausgangsmischung Partialdruck [Torr]	Photolyseprodukte Partialdruck [10^{-3} Torr] (Quantenausbeute Φ)						
II/1 Ar CH ₃ OH	I/1	II/2	II/3	II/5	V/1	V/3	Summe
0,5 - -	1,8 (0,09)	0,17	0,32	0,8 (0,04)	-	-	5,7 (0,29)
0,5 100 -	4,5 (0,225)	0,1	0,2	0,4 (0,02)	-	-	10,1 (0,50)
6 400 1,2	6,1 (0,1)	0,16	0,36	0,8 (0,013)	39 (0,65)	1,3 (0,02)	54,6 (0,91)

Tab. 3.3 Ausbeuten im System II/1
I/1 und II/5 nur in der Summe doppelt gezählt

konstanter Quantendichte pro Wellenlänge erhält man $I_{0/II/1} = (8,7 \pm 0,5) 10^{-2}$ Torr $\cdot \Delta\lambda_{II/1} / \Delta\lambda_{I/1} = (6,0 \pm 0,5) 10^{-2}$ Torr. Integration des Absorptionsspektrums (Abb. 2.1) im gleichen Intervall 1750...2060 Å liefert $\bar{\epsilon}_{II/1} = 2150$ l/(mol cm).

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse (GC-Säule PPG, 60°) dreier exemplarischer Mischungen zeigt Tab. 3.3 (Blitzphotolyse ohne Propenfilter, sonst wie in Abs. 3.2.3.3). Der relative Empfindlichkeitsfaktor wurde zu $f_{II/1} = 0,98 \pm 0,05$ bestimmt. Die Faktoren der Nebenprodukte II/2, II/3, II/5 und V/3 wurden abgeschätzt zu

$$f_{II/2} \approx f_{II/3} \approx f_{II/1}; f_{II/5} : f_{II/1} = f_{I/2} : f_{I/1} = 1,5; f_{V/3} : f_{II/1} = f_{V/2} : f_{I/1} = 1,2.$$

Der Fehler der in Tab. 3.3 angegebenen Mittelwerte für die Hauptprodukte liegt bei 10%, die Abschätzung sollte für die Werte der Nebenprodukte nicht wesentlich schlechter sein.

Aus dem Meßergebnis folgt:

Verbindung II/1 verhält sich auch hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung analog zu I/1. Die Ausbeute des Dimerisationsproduktes I/1 läßt sich hier allerdings der Produktzusammensetzung entnehmen. Die Dimerisation von n_1 konkurriert wirkungsvoll trotz Überschuß mit der Methanoladdition.

Inertgaszusatz begünstigt Hauptprodukt I/1.

Das Abfangprodukt V/1 ist auch hier bei Methanolzusatz Hauptprodukt mit hoher Quantenausbeute. Zusatz von CH_3OH erhöht die Gesamtausbeute. Nach Abs. 3.2.2.3 wird dies nicht auf eine Konkurrenz von CH_3OH und C_2H_4 um n_1 zurückgeführt, eher könnte es sich um Konkurrenz des Methanols mit Desaktivierung des Primärproduktes oder mit der Polymerisation handeln.

Wie V/2 entsteht auch V/3 in vernachlässigbarer Konzentration neben V/1.

II/5 ist nicht nur nach seiner Summenformel, sondern auch hinsichtlich der Quantenausbeute vergleichbar mit I/2 im System I/1. CH_3OH unterdrückt wie dort seine Ausbeute.

Nach dieser Abschätzung der Photolysatzusammensetzung liegt eine einfache kinetische Erfassung des Systems II/1 im Bereich des Möglichen.

3.3 Kinetische Extinktionsmessungen

Die photographische Registrierung der UV-Spektren nach der Photolyse brachte keinen direkten Aufschluß über die photochemischen Reaktionen. Die GC-Produktanalyse ergab, daß Silaäthylene als kurzlebige Moleküle zu erwarten sind. Aus Produktkonzentrationen lassen sich jedoch nur Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten entnehmen. Kinetische Spektroskopie sollte zu Aussagen über Art und Lebensdauer der reaktiven Zwischenstufen führen.

Die intensivste Bearbeitung erfuhr die Verbindung I/1, denn die Produktzusammensetzung ist einfach, die UV-Spektren der Produkte sind bekannt und aufgrund der langwelligeren Absorption läßt sich mit dem Propenfilter mögliche Photolyse von Abfangreagenzien vermeiden. Außerdem wurden die Verbindungen II/1 und III/1 untersucht.

3.3.1 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1)

Wenn im Folgenden nicht anders vermerkt, wurden für den Photolyseblitz die üblichen Bedingungen von 18 kV Ladespannung, 480 Torr N_2 -Spüldruck und 15 Torr Propen im Küvettenmantel eingehalten. Im Zeitbereich bis 10 ms wurde mit der zweiten Blitzlampe als analytischer Lichtquelle kombiniert mit dem Monochromator im Zweistrahlverfahren gearbeitet. Mit der kontinuierlichen D_2 -Lampe wurde die Messung ebenfalls im Zweistrahlverfahren bis in den Minutenbereich ausgedehnt (Abs. 2.2.3).

3.3.1.1 Übersicht

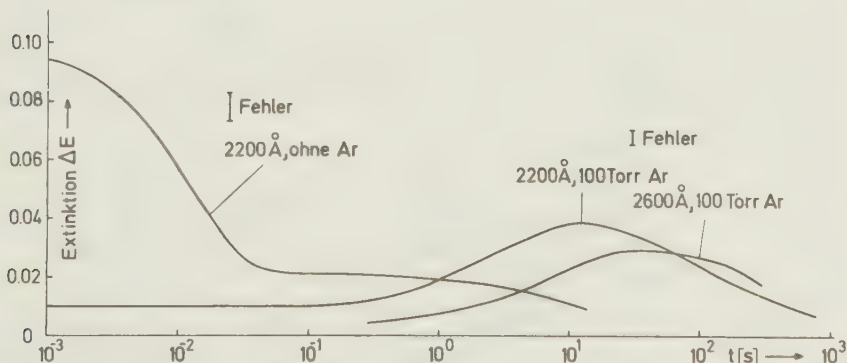


Abb. 3.19 Blitzphotolyse von 0,4 Torr I/1 ohne Propenfilter
Argoneinfluß auf die zeitliche Extinktionsänderung

Hier sei zunächst eine Übersicht über das Verhalten des Systems I/1 bei der Blitzphotolyse gegeben. Abb. 3.19 zeigt, daß zwei unterschiedliche Prozesse nach der Photolyse ablaufen, eine Kurzzeitänderung der Extinktion $\Delta E = \lg I_0/I$ bei Abwesenheit von Argon, die einer schwächeren Langzeitänderung

aufgesetzt ist. Die kurzzeitänderung scheint bei Argon-zusatz zu verschwinden (vgl. jedoch Abb. 3.23). Der Langzeiteffekt wird durch Inertgaszusatz verstärkt und klingt langsamer ab, was durch eine Wandabhängigkeit erklärt werden kann. Bei 300 Torr Argon ist selbst im Minutenbereich kaum eine Zunahme der Lichtdurchlässigkeit feststellbar. Stetig abnehmend (ohne Struktur im Spektrum) und stetig verzögert erstreckt sich dieser Effekt von der kurzwelligen Beobachtungsgrenze bis in den nahen UV-Bereich ($\sim 3200 \text{ \AA}$). Er tritt bei allen drei Silacyclobutanen I/1, II/1 und III/1 in gleicher Weise auf.

Methanolzusatz (Abb. 3.23) bereinigt die Extinktionskurven von diesem unspezifischen Effekt. Methanol unterdrückt auch die Bildung von Verbindung I/2, und die Küvette weist selbst nach häufigem Beblitzen von Methanol-Silacyclobutan-Mischungen keine Spuren von polymerem Belag auf. Der Langzeiteffekt wird daher als Lichtabsorption bzw. Streuung, hervorgerufen von geringen Mengen Polymerisat, suspendiert im Inertgas und demzufolge auch abpumpbar, verstanden.

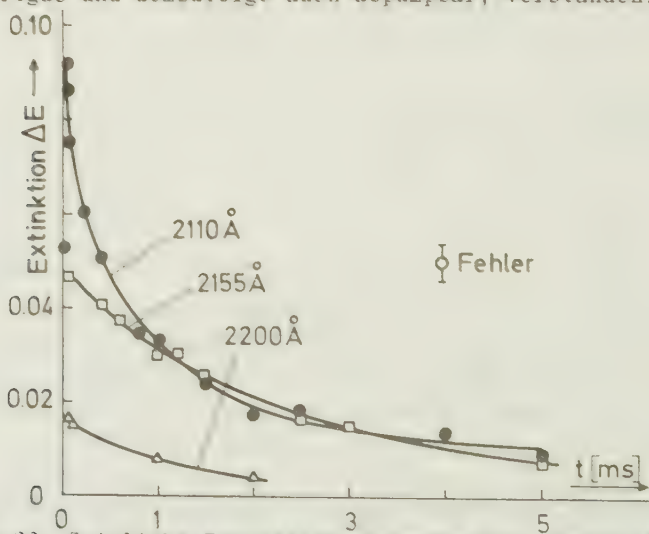


Abb. 3.20 Zeitliche Extinktionsänderung bei 3 Wellenlängen Photolyse von 0,15 Torr I/1

Die Abb. 3.20 und 3.21 zeigen die Extinktionsänderungen bezogen auf die Extinktion der gefüllten Küvette vor dem Photolyseblitz als Funktion der Zeit bei vier verschiedenen Wellenlängen. Der Nullpunkt der Zeitskala wird durch den Photolyseblitz definiert (Halbwertsbreite $2\mu\text{s}$, Abs. 2.2.1), die Extinktion ΔE wird auf die Ausgangsextinktion vor dem Photolyseblitz bezogen. Zum Vergleich sei die Extinktion der Ausgangsverbindung angegeben, sie beträgt bei $2040\text{ \AA}$, $0,15\text{ Torr}$ und der Küvettenlänge von 18 cm $E = 0,734$. Der Kurzzeiteffekt zeigt eine definierte Wellenlängen-

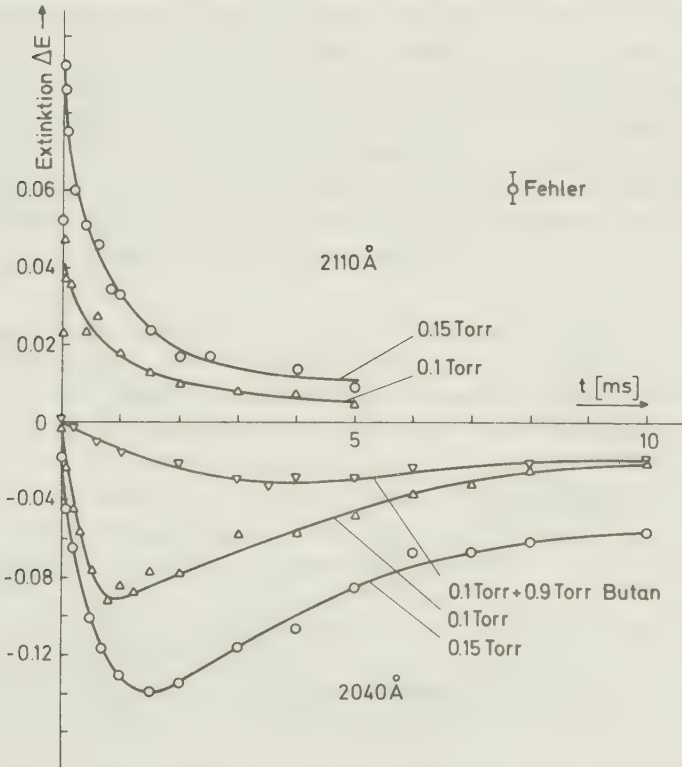


Abb. 3.21 Photolyse von I/I bei verschiedenen Drucken
Zeitliche Extinktionsänderung bei 2 Wellenlängen

abhängigkeit. Wie bei dem photographisch ermittelten Absorptionsspektrum (Abb. 3.1) beginnt die Absorption innerhalb der Meßgenauigkeit unter den hier gewählten Druck- und Photolysebedingungen bei $\sim 2200 \text{ \AA}$. Bei $2110 \text{ \AA}$ erreicht die Anfangsextinktion $(\Delta E)_{t=0}$ (im Folgenden als E_0 bezeichnet) ihren Maximalwert. Bei $2040 \text{ \AA}$ liegt das Maximum des molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{I/1}$ der Ausgangsverbindung (Abb. 2.1), deren Druckänderung hier am deutlichsten zu beobachten sein sollte.

Abb. 3.21 zeigt zusätzlich den Einfluß des Ausgangsdruckes. Die niedrigen Drucke von 0,15 und 0,1 Torr wurden gewählt, um eine möglichst homogene Ausleuchtung der Küvette zu erzielen. Bei 0,15 Torr, 3 cm Küvettendurchmesser und mit $\epsilon_{I/1/\text{eff}} = 3300 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ (Gl.(3.7), Abs. 3.2.3.2) ist die Quantendichte in der Mitte der Küvette nur 4,5% geringer als am Rand. Eine Beeinflussung der Messung durch photo-lytisch erzeugte Druckgradienten, die zu Druckwellen führen können, sollten sich damit ausschließen lassen.

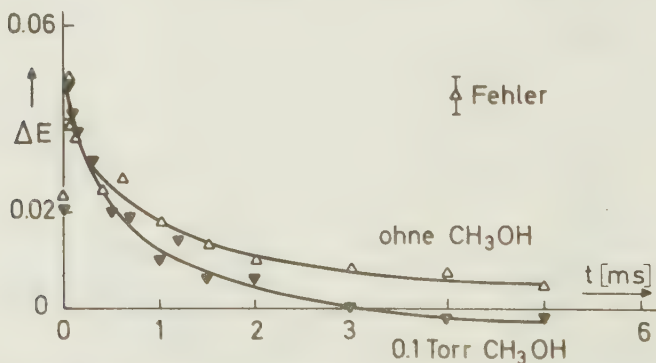


Abb. 3.22 Methanoleinfluß auf die zeitliche Extinktionsänderung bei $2110 \text{ \AA}$ und 0,1 Torr I/1

Abb. 3.21 und 3.22 demonstrieren an zwei Beispielen den Einfluß von geringen Fremdgaszusätzen, nämlich Butan und Methanol.

Einige charakteristische Züge der Extinktion-Zeit-Kurven in Abb. 3.20 - 3.22 seien hervorgehoben. Bei kürzeren Wellenlängen wird ΔE negativ, d.h. die Küvettenfüllung wird lichtdurchlässiger.

Die Kurven entziehen sich einer einfachen Interpretation durch kinetische Gleichungen 1. oder 2. Ordnung (Abs. 4.1.1). Die Verschiebung des Extinktionsminimums in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck ohne Inertgas bei 2040 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ (Abb. 3.21) zeigt, daß die Kurven nicht als Überlagerung zweier Prozesse 1. Ordnung mit druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten und konstantem Verhältnis der Ausgangskonzentration zu verstehen sind (vgl. Gl. 4.10).

Mindestverlustquantenausbeuten φ für Verbindung I/1 zum Zeitpunkt minimaler Extinktion $t_{\min}$ lassen sich angeben bezogen auf die aktinometrisch bestimmte absorbierte Lichtmenge (3.4): Für 0,1 und 0,15 Torr I/1 übereinstimmend $\varphi \geq 3$, für 0,1 Torr I/1 + 0,9 Torr Butan $\varphi \geq 1$. Wenn weitere absorbierende Moleküle vorhanden sind, ist die Abnahme an I/1 zum Zeitpunkt $t_{\min}$ größer als $\Delta E(t_{\min})/\epsilon_{I/1}$.

Innerhalb der ersten 20 μs wächst $\Delta E(2110 \overset{\circ}{\text{\AA}})$ an. Dieser Effekt wurde nicht näher untersucht, da die Zeitauflösung (7 μs , Abs. 2.2.2) dazu kaum ausreicht. Der Anstieg ist allerdings deutlich langsamer als der Photolyseblitz (2 μs). Das Zeitintervall von 20 μs entspricht etwa der Zeitspanne, die zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts notwendig sein sollte (Abs. 5.3). Im übrigen ist dieser rasche vorgelagerte Prozeß zeitlich separierbar.

Wie aufgrund der Polymerisation nicht anders zu erwarten ist, stimmen die Endextinktionen im 10 ms-Intervall nicht mit der Produktanalyse überein. Methanolzusatz (Abb. 3.22) beeinflußt den Abfall und die Endkonzentration.

Abb. 3.23 zeigt die durch Methanolzusatz vom Polymerisationseffekt bereinigten Extinktionskurven bei hohen Argondrucken. Die Kurzzeitänderungen verschwinden bei Inertgaszusatz nicht, wie man es etwa für eine Änderung des Absorp-

tionsspektrums der Ausgangsverbindung durch Schwingungsanregung erwarten würde, sondern auch bei hohen Argondrucken läuft ein ähnlicher Prozess ab. Mit steigendem

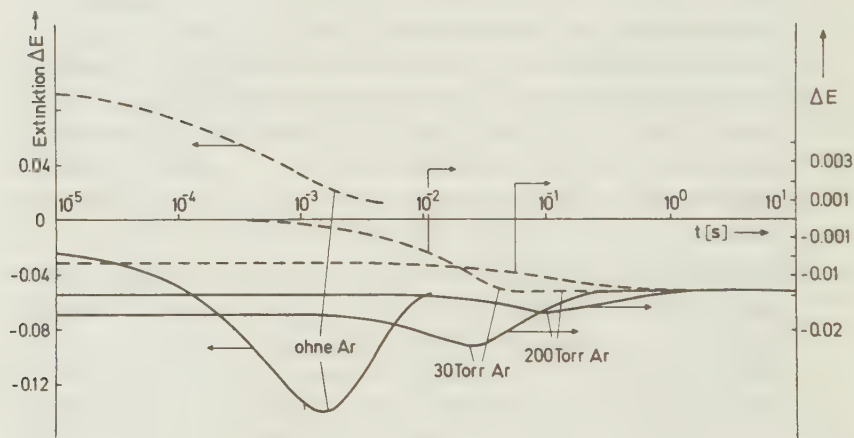


Abb. 3.23 Argoneinfluß auf die Extinktionsänderung
Photolyse von Verbindung I/1 mit Methanol

2040 Å (—) und 2110 Å (---), Küvettenfüllung
[Torr]: 200 Ar + 0,17 I/1 + 0,85 CH_3OH ; 30 Ar + 0,17
I/1 + 0,85 CH_3OH ; ohne Ar 0,15 I/1. Die Pfeile kenn-
zeichnen den jeweiligen Ordinatenmaßstab.

Inertgasdruck nehmen die Halbwertzeiten der Extinktionskurven zu und die Amplituden ab. (Mindestverlustquantenausbeuten an I/1 zum Zeitpunkt $t_{\min}$: $\varphi(\text{ohne Ar}) \geq 3$; $\varphi(30 \text{ Torr Ar}) \geq 0,4$; $\varphi(200 \text{ Torr Ar}) \geq 0,27$). Die Endextinktion ist dem Absorptionsspektrum von I/1 proportional, in Abb. 3.23 verdeutlicht durch Dehnung des Abzissenmaßstabs für 2110 Å im Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von I/1.

3.3.1.2 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan (I/1)-
Methanol-Argon-Mischungen.

Beschreibung der Extinktionsänderungen durch
funktionale Zusammenhänge.

Methanolzusatz vereinfacht die Produktzusammensetzung und unterdrückt die Polymerisation. Hoher Inertgaszusatz sollte Temperaturkonstanz und Druckunabhängigkeit eventueller Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gewährleisten. Da die Extinktionsänderung bei hohen Drucken langsamer abläuft, ist es möglich, sie mit geringerer Zeitauflösung zu registrieren. Für die folgenden Messungen wurde ausschließlich die D_2 -Lampe benutzt (Abs. 2.2.3).

Die Meßergebnisse sollen hier unter dem kinetischen Aspekt der parallelen Abreaktion zweier photochemisch erzeugter Molekülkonzentrationen n_1 und n_2 beschrieben werden (Schema 4.3). Eine Begründung folgt in Abschnitt 4.

3.3.1.2.1 Anfangsextinktion

Unter der Anfangsextinktion E_0 wird hier der auf $t=0$ extrapolierte Wert der Extinktionsänderungen für Zeiten $t > 10 \mu s$ verstanden. Der bzw. die photochemischen Primärprozesse können jedoch auch bei noch kürzeren Zeiten ablaufen. Handelt es sich dabei um Parallelreaktionen, die nicht vom Methanoldruck p_{CH_3OH} bzw. vom Argondruck p_{Ar} beeinflusst werden, so erwartet man für Mischungen von I/1 CH_3OH und Ar Proportionalität zwischen E_0 und $p_{I/1}$.

Abb. 3.24 zeigt das Meßergebnis bei konstantem Argondruck. Falls eine Abweichung von der Linearität vorhanden ist, liegt sie innerhalb der Meßgenauigkeit. Für diese Messung wirkt sich die Begrenzung des Druckbereichs von $p_{I/1}$ auf $\sim 0,05 \dots 0,3$ Torr besonders ungünstig aus. Beispielsweise eine quadratische Abweichung, bedingt durch ein vorgelagertes Gleichgewicht im Sinne von $2n_1 \rightleftharpoons n_2$, könnte sich der Beobachtung entzogen haben. Eine solche Reaktion scheint allen-

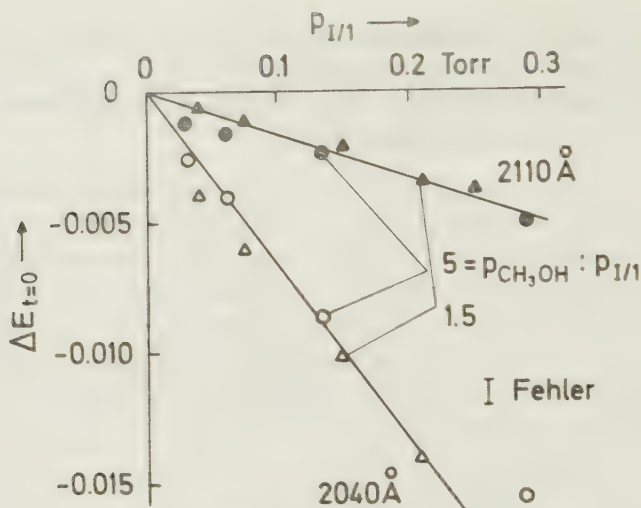


Abb. 3.24 Anfangsextinktion E_0 als Funktion des Substanzdruckes $p_{I/1}$ bei 2 Mischungsverhältnissen $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{I/1}$ und 2 Wellenlängen (Argondruck 400 Torr)

falls geringen Einfluß zu haben, wie die näherungsweise Übereinstimmung der Werte für verschiedene Druckverhältnisse 1/1 zu Methanol zeigt. Im Folgenden wurde daher davon ausgegangen, daß bei konstantem Argondruck das Verhältnis $E_0/p_{I/1}$ konstant und unabhängig vom Methanoldruck ist.

Die Argonabhängigkeit der Anfangsextinktion läßt sich genauer verfolgen, da bei konstantem Druck von 1/1 und damit konstantem relativen Fehler gemessen werden kann. Abb. 3.25 zeigt das Ergebnis. Die Darstellung legt nahe, E_0 als aus einem argonunabhängigen und einem argonabhängigen Anteil $E_{0,1}$ und $E_{0,2}$ zusammengesetzt zu verstehen. $E_{0,1}$ stimmt mit der Extinktion der Ausgangsverbindung $E_{I/1}$ nicht überein, denn Extrapolation von $E_0/E_{I/1}$ auf $1/p_{\text{Ar}} = 0$ bei 2 Wellenlängen (Abb. 3.25) führt nicht zu gleichen Achsenabschnitten. Die Ausgangsverbindung wird demnach durch die argonunabhängige photochemische Primärreaktion teilweise durch mindestens

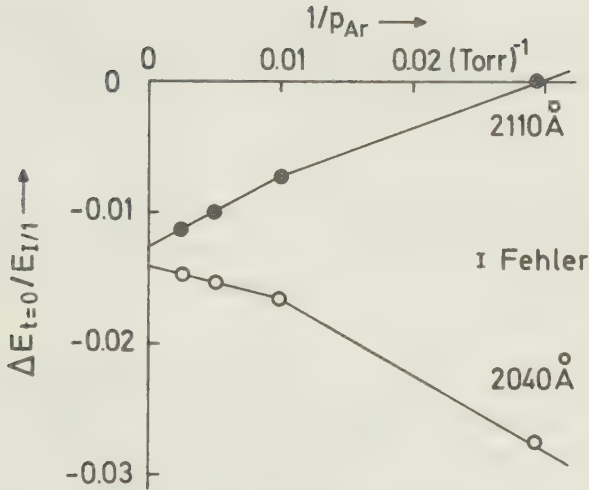


Abb. 3.25 Relative Anfangsextinktion $E_0/E_{I/1}$ in Abhängigkeit vom reziproken Argondruck $1/p_{Ar}$; $0,174 \text{ I/1}$ und $p_{CH_3OH}/p_{I/1} = 5$; 2040 und 2110 Å.

eine Verbindung n_1 ersetzt, die bei beiden Wellenlängen gemäß den negativen Achsenabschnitten schwächer als die Ausgangsverbindung absorbiert.

Versteht man den argonabhängigen Effekt als Konkurrenz zwischen einer zu n_2 führenden Reaktion und durch Argon begünstigter Rückbildung von $I/1$ und bezeichnet das Verhältnis beider Geschwindigkeitskonstanten als $\kappa \cdot p_{Ar}$, so läßt sich bei zeitlicher Separation dieses Prozesses von Folgereaktionen das Verhältnis $E_0/E_{I/1}$ schreiben als

$$\frac{E_0}{E_{I/1}} = \frac{E_0}{p_{I/1} \epsilon_{I/1}} = \left(\frac{2\epsilon_1}{\epsilon_{I/1}} - 1 \right) \frac{c_1}{2} + \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_{I/1}} - 1 \right) \frac{c_2'}{1 + \kappa p_{Ar}} \quad (3.8)$$

Die folgenden Größen werden hier benutzt: n_i , das Symbol des i -ten reaktiven Zwischenproduktes, soll als Druck [Torr] dieser Teilchensorte verstanden werden. $\epsilon_i [\text{Torr}^{-1}]$ ist der

dekadische Extinktionskoeffizient, n_{i0} ist der Anfangsdruck, c_1 als reduzierter Anfangsdruck sei definiert durch

$$c_1 = n_{i0}/p_{I/1} = p^* \varphi_1 / p_{I/1} = 0,0625 \varphi;$$

p^* ist der Druck primär angeregter Moleküle I/1, bestimmt durch (3.4) in Abs. 3.2.3.1, φ_1 ist die Quantenausbeute. Bei konstantem Argondruck wird im Folgenden $c_2 = c_2' / (1 + \kappa p_{Ar})$ gesetzt.

(3.8) impliziert die Annahme, daß aus einem Molekül I/1 zwei Moleküle n_1 bzw. ein Molekül n_2 entstehen können. Für hohe Argondrucke sollte wegen $\kappa p_{Ar} \gg 1$ $E_0/E_{I/1}$ als Funktion von $1/p_{Ar}$ eine Gerade ergeben. Die Meßwerte in Abb. 3.24 und 3.25 widersprechen dieser Interpretation nicht. Für $1/p_{Ar} < 0,01 \text{ Torr}^{-1}$ läßt sich Abb. 3.25 entnehmen:

$$(2\varepsilon_1/\varepsilon_{I/1} - 1)_{2110} / (2\varepsilon_1/\varepsilon_{I/1} - 1)_{2040} = 0,89$$

und

$$(\varepsilon_2/\varepsilon_{I/1} - 1)_{2110} / (\varepsilon_2/\varepsilon_{I/1} - 1)_{2040} = -2,3 \quad (3.9)$$

3.3.1.2.2 Endextinktion

Die gaschromatographisch nachgewiesenen Endprodukte I/2, V/1 und V/2 absorbieren nicht im Wellenlängenbereich $\lambda \geq 2040 \text{ Å}$ (Abs. 2.1.3). Erwartungsgemäß stimmt die Endextinktion mit dem Spektrum der Ausgangsverbindung I/1 überein, was sich für mehrere Wellenlängen $\lambda \geq 2040 \text{ Å}$ experimentell bestätigen ließ. Der Quotient aus der Differenz von End- und Ausgangsextinktion $E_{I/1,E} - E_{I/1}$ und dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{I/1}$ ergibt die Druckänderung $\Delta p_{I/1}$ der Ausgangsverbindung.

Abb. 3.26 zeigt das Meßergebnis. Die beginnende Eigenabsorption des Methanols macht sich trotz Propenfilter im küvettenmantel bei großem Mischungsverhältnis $p_{CH_3OH}/p_{I/1} = 25$ für

$p_{\text{CH}_3\text{OH}} > 4$ Torr durch Absinken der $-\Delta p_{\text{I}/1}$ -Werte bemerkbar. Diese Begrenzung des Methanoldruckbereichs verbietet eine weitere Erhöhung des Mischungsverhältnisses $\mu = p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{I}/1}$.

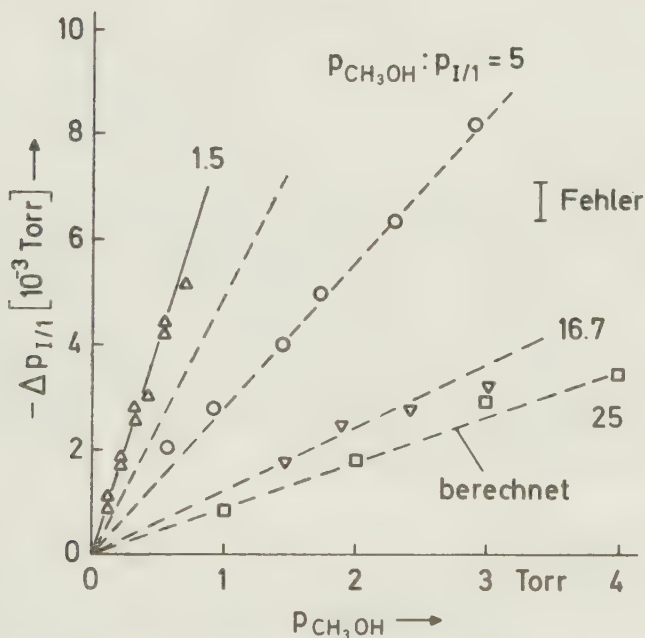


Abb. 3.26 Druckänderung $\Delta p_{\text{I}/1}$, ermittelt aus der Endextinktion, in Abhängigkeit vom Methanoldruck bei 4 Mischungsverhältnissen und 400 Torr Ar. Zu den berechneten Geraden s.Text.

Die Interpretation der Messung gelingt im Rahmen der Schemata 4.2 und 4.3 unter Berücksichtigung von k_2 , also Abreaktion pseudoerster Ordnung in Konkurrenz mit einer Rekombinationsreaktion 2. Ordnung.

Mit einem Fehler von $\sim 10\%$, entsprechend einer Vernachlässigung von Produkt V/2, sollte nach gaschromatographischem Ergebnis (Abs. 3.2.3.3, Abb. 3.18) die Abnahme der Ausgangsverbindung $-\Delta p_{\text{I}/1}$ dem Enddruck $p_{\text{V}/1}$ an Verbindung V/1 ent-

sprechen. Für $p_{V/1}$ erhält man nach (4.4)

$$p_{V/1} = \alpha \ln(1 + 1/\beta) \quad (3.11)$$

mit $\alpha = k_1 p_{CH_3OH}^{2k_2}$

und $\beta = k_1 p_{CH_3OH}^{2k_2} n_{10} = k_1 \mu^{2k_2} c_1$.

(3.11) ist bei konstantem μ und damit konstantem β eine Geradengleichung. Die Linearität wird vom Meßergebnis erfüllt (Abb. 3.26), ebenso die Abhängigkeit von μ . Die in Abb. 3.26 gestrichelten Geraden wurden nach (3.11) mit den Parametern $2k_2/k_1 = 215$ und $c_1 = 0,053$ berechnet. Für $\mu = 1,5$ findet man eine deutliche Abweichung von der berechneten Geraden, offensichtlich macht sich bei niedrigem relativen Methanoldruck ein weiterer Verlustprozess für n_1 bemerkbar. Diese Reaktion läßt sich zwanglos dem Auftreten von Verbindung I/2 zuordnen, die etwa bei $\mu = 0,02$ gaschromatographisch beobachtet wurde.

Schema 4.3 verlangt wegen Gl.(4.7) eine Abweichung von der Linearität für $p_{V/1} + p_{V/2} = f(p_{CH_3OH})$. Wenn dies hier nicht gegeben ist, die Endextinktion also dem Schema 4.2 und (3.11) genügt, so könnte dies seine Ursache in einem großen Verhältnis k_4/k_3 und kleinem c_2 haben, so daß der Effekt im Meßfehler verschwindet. Außerdem ist die Abweichung gegenläufig zum Einfluß der Methanolabsorption. Korrigiert man die Steigungen (Abb. 3.26), indem man für $p_{V/2}$ der Abb. 3.18 eine mittlere Quantenausbeute von $\Phi_{V/2} = 0,045$ entnimmt und mit (3.4) $p_{V/2} \approx p_{I/1} c_2 = p_{I/1} \cdot 0,0625 \Phi_{V/2}$ setzt, so erhält man $2k_2/k_1 = 320$ und $c_1 = 0,050$. Danach lassen sich die Werte mit konservativer Fehlerabschätzung angeben zu

$$2k_2/k_1 = 300 \pm 150 \text{ und } c_1 = 0,050 \pm 0,005 \quad (3.12)$$

Der Bruchteil des Anfangsdruckes n_{10} , der durch Methanol abgefangen wird, ergibt sich damit

nach

$$p_{V/1}/n_{10} = \beta \ln(1 + 1/\beta)$$

zu $0,80 \pm 0,06$ für $\mu = 25$ und $0,50 \pm 0,10$ für $\mu = 5$.

Eine Argonabhängigkeit der Endextinktion konnte nicht festgestellt werden. Beispielsweise für $\mu = 25$ und $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3$ Torr findet man bei vier Messungen zwischen 40 und 400 Torr $-\Delta p_{I/1} = (2,85 \pm 0,05) 10^{-3}$ Torr. c_1 ist argonunabhängig (s.o.). k_2/k_1 als Verhältnis zweier Konstanten 2. Ordnung wird ebenfalls nicht vom Gesamtdruck beeinflusst.

3.3.1.2.3 Das Minimum der zeitlichen Extinktionsänderung

Mißt man die Extinktionsänderung als Funktion der Zeit, so findet man für Wellenlängen zwischen $2040 \text{ \AA}$ und $1950 \text{ \AA}$ (meßtechnische Grenze) ein Extinktionsminimum.

Der Zusammenhang zwischen Verbindung I/1 und dem Extinktionsminimum wurde durch Anwendung zweier Nachweismethoden (D_2 -Lampe, analytische Blitzlampe) und durch Blitzen bei leerer wie auch mit Argon bzw. Argon-Methanol gefüllter Kuvette gesichert.

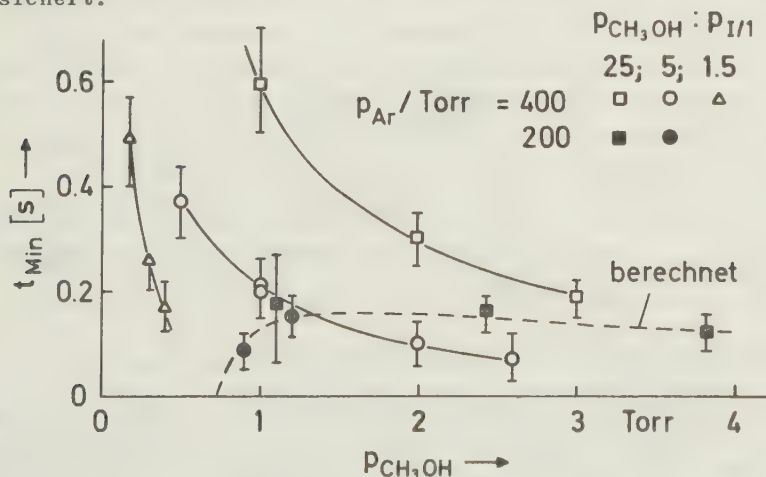


Abb. 3.27 Zeit t_{min} der minimalen Extinktion in Abhängigkeit vom Methanoldruck bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Argon-Drucken, Wellenlänge $2040 \text{ \AA}$. Die gestrichelte Kurve wurde mit den Parametern aus Abb. 3.29 berechnet.

Ist die Extinktionsänderung und insbesondere das Minimum ursächlich verknüpft mit chemischer Reaktion in der Küvette, sollten sich Fülldruck und Mischungsverhältnisse charakteristisch bemerkbar machen. Das Minimum als selektiver Eigenschaft der Extinktion-Zeit-Kurven könnte Schlüssel zum Ver-

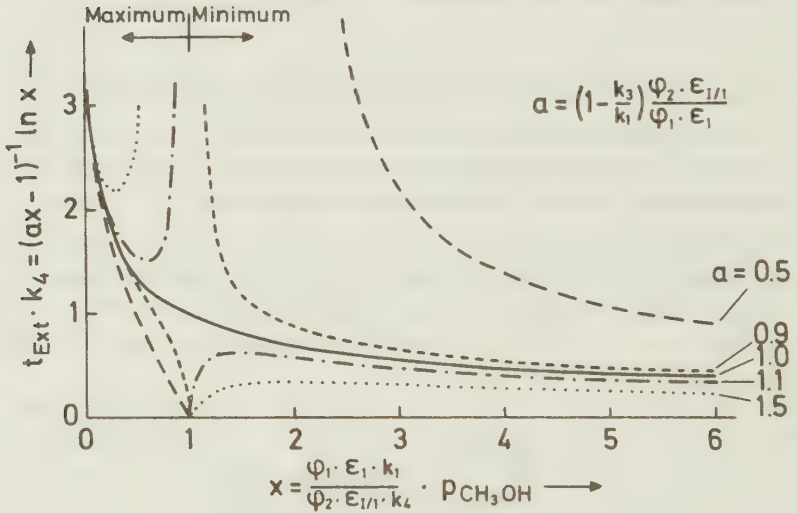


Abb. 3.28 Darstellung der zeitlichen Lage des Extremwertes der Extinktion-Zeit-Funktion (4.9) mit allgemeinen Parametern nach Gl. (4.11)

ständnis der chemischen Reaktionen sein.

Wie Abb. 3.27 zeigt, hängt die zeitliche Lage des Minimums t_{min} sowohl vom Methanoldruck wie vom Mischungsverhältnis μ und vom Gesamtdruck ab. Zu langen Zeiten t_{min} wird das Minimum flacher, zu kurzen Zeiten begrenzt die Eigenabsorption von I/1 und CH_3OH die weitere meßtechnische Erfassung der

hyperbelähnlichen Kurvenäste. Hyperbelähnlich deshalb, weil ein angenähert linearer Zusammenhang zwischen $t_{\min}$ und $1/p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ besteht. Die Steigung dieser Geraden ist positiv und wächst mit μ .

Es sei hervorgehoben, daß $t_{\min}$ mit fallendem $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ auch kleiner werden kann, wie die Messung für $\mu = 5$ und $p_{\text{Ar}} = 200$ Torr deutlich zeigt.

Abb. 3.27 möge mit Abb. 3.28 verglichen werden. Hier wurde die für die Extinktion-Zeit-Beziehung (4.9) in geschlossener algebraischer Form angebbare Abhängigkeit der Zeit $t_{\min}$ von $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ mit allgemeinen Parametern dargestellt (4.11). Der Bereich $x > 1$ dieser Funktion interessiert, in dem der Extremwert ein Minimum ist. Experimentell findet man zwar auch Maxima (z.B. Abb. 3.19), dann nämlich, wenn in Abwesenheit von Methanol die Abreaktion von n_1 wesentlich langsamer wird. Diese Kurven seien jedoch außer acht gelassen, da sie sich nicht von Polymerisationsreaktionen unterscheiden lassen.

Im Bereich $x > 1$ und $a < 1$ verläuft die Funktion "hyperbelähnlich" mit der senkrechten Asymptote $x = 1/a$ bzw.

$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_4/k_1(1-k_3/k_1)$. Das Meßergebnis widerspricht dieser Druckunabhängigkeit der Asymptote nicht, betrachtet man die Werte bei 400 Torr Argon (Abb. 3.27).

Nicht wiedergegeben wird die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_2 wurde für (4.11) vernachlässigt. Übereinstimmend mit der Interpretation der Endextinktion (s.o.) muß aber zumindest für $\mu = 1,5$ und $\mu = 5$ merkliche Rekombination angenommen werden. Auf eine der Abb. 3.28 vergleichbare Darstellung unter Berücksichtigung von k_2 wurde verzichtet. Der Einfluß des Mischungsverhältnisses läßt sich jedoch näherungsweise beschreiben, wenn man ϵ_1 mit $\beta/(1 + \beta)$ multipliziert (4.12). Übereinstimmend mit dem Experiment wächst demnach a mit $1/\mu$ und x mit μ .

Funktion (4.11) vermag auch die Meßwerte für $\mu = 5$ und $p_{Ar} = 200$ Torr zu beschreiben. Sie entsprechen dem Verhalten von (4.11) im Bereich $a > 1$, $x > 1$. Nach (3.8) und Abb. 3.25 ist die Quantenausbeute φ_1 dem reziproken Argondruck für hohe Argondrucke proportional ($\varphi_1/\varphi_2 = c_1/c_2$). Damit läßt sich der größere a-Wert bei niedrigerem p_{Ar} verstehen. Das bei 200 Torr Argon größere φ_2 erklärt außerdem die Verschiebung des Achsenschnittpunktes der gestrichelten Kurve in Abb. 3.27 zu höherem p_{CH_3OH} -Wert und ihre Dehnung in p_{CH_3OH} -Richtung. Die Verhältnisse k_1/k_4 und k_3/k_1 werden weniger stark von Argon beeinflusst.

Daß sich keine einfache Beziehung finden läßt, die die Abhängigkeit $t_{min} = f(p_{Ar})$ über einen größeren Druckbereich beschreibt, läßt sich ebenfalls an Funktion (4.11) verdeutlichen. Nicht nur k_4 wächst drastisch mit fallendem Argondruck (ungefähr proportional), sondern auch φ_2 und k_1/k_4 ändern sich. Für $p_{CH_3OH} = 0,85$ Torr, $\mu = 5$ und $\lambda = 2040$ A tritt das Minimum für $p_{Ar} = 400; 200; 100$ und 34 Torr bei $t_{min} = 0,22; 0,10; 0,050$ und $0,028$ s auf.

3.3.1.2.4 Die Extinktion-Zeit-Kurven

Wie aus der Diskussion der Endextinktionen folgte (s.o.), reagiert bei einem Mischungsverhältnis $\mu = p_{CH_3OH}/p_{I/1} = 25$ n_1 zu $(80 \pm 6)\%$ zu V/1 ab. Vernachlässigung von k_2 in Schema 4.3 und Anwendung von Beziehung (4.9) ist daher möglicherweise eine grobe Vereinfachung.

Die durch zusätzliche Vernachlässigung von $k_3 \cdot p_{CH_3OH}$ aus (4.9) erhaltene Funktion (4.13) läßt sich in der Form

$$E''(t) = a \exp(-bt) + c \exp(-dt) + E_E \quad (3.13)$$

schreiben. Anpassung dieser Funktion durch ein graphisches Auswertungsverfahren⁵⁹⁾ an die Meßwerte bei $0,153$ Torr I/1 und $p_{CH_3OH}/p_{I/1} = 25$ (Abb. 3.29), ermöglicht die Bestimmung der Konstanten. Setzt man a , c und E_E proportional $p_{I/1}$, b dagegen proportional p_{CH_3OH} , so lassen sich die übrigen

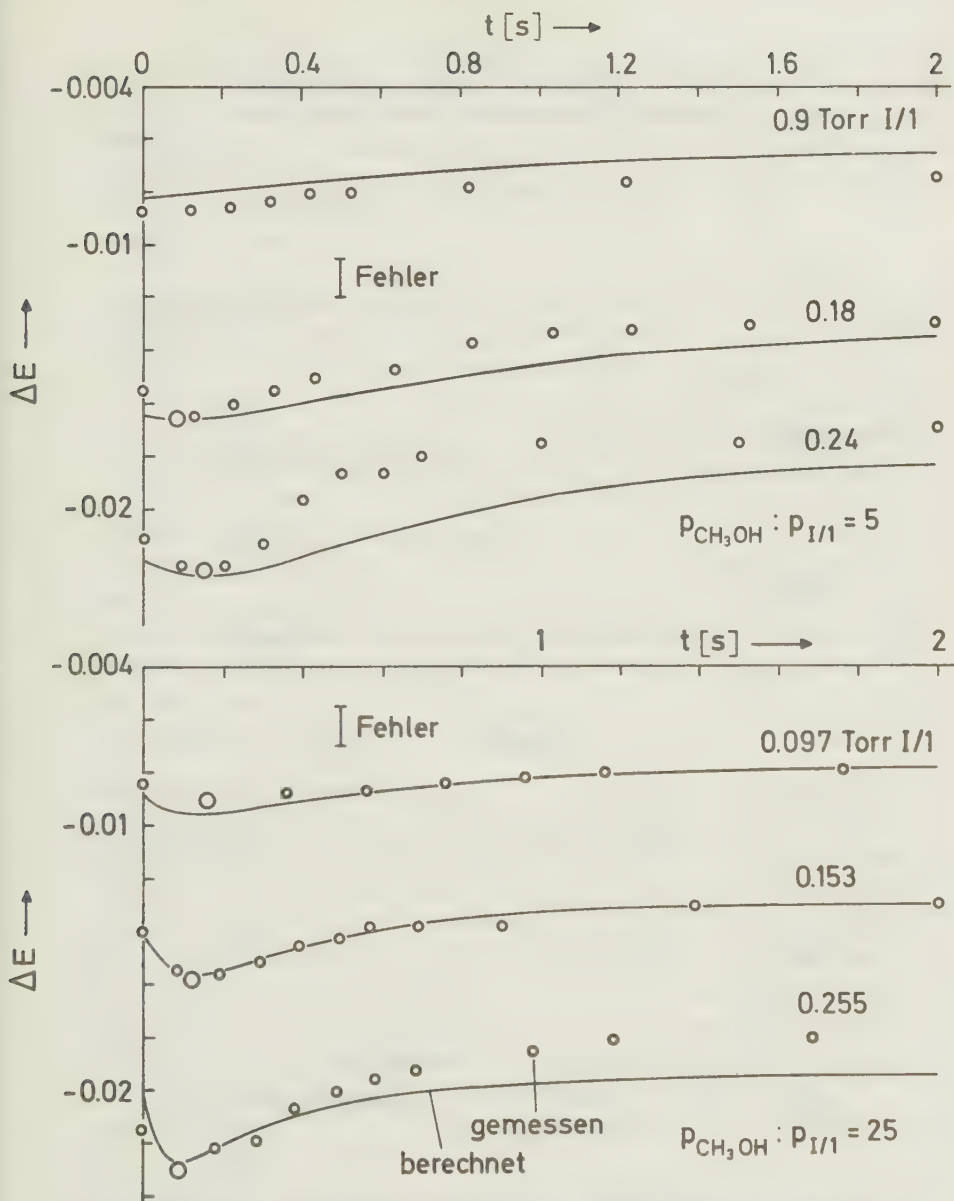


Abb. 3.29 Extinktion-Zeit-Kurven bei $2040 \text{ \AA}$, zwei Mischungsverhältnissen $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{I/I}}$ und verschiedenen Drucken I/I (200 Torr Argon). Die durchgezogenen Kurven wurden nach Funktion (4.9) gemäß Reaktionsschema 4.3 (k_2 vernachlässigt) berechnet.

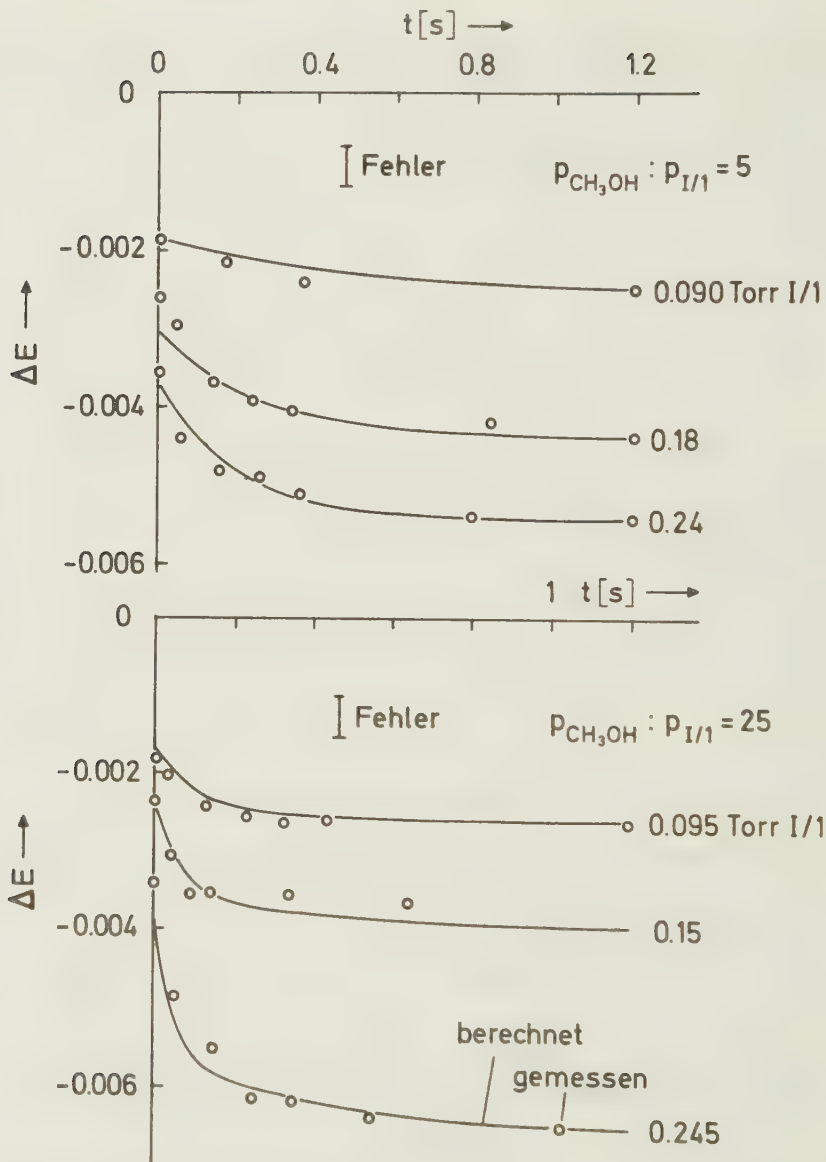


Abb. 3.30 Extinktion-Zeit-Kurven bei 2110 Å, zwei Mischungsverhältnissen $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{I/1}}$ und verschiedenen Drucken an I/1 (Gesamtdruck 200 Torr Ar). Die durchgezogenen Kurven wurden wie in Abb. 3.29, jedoch mit anderen Extinktionskoeffizienten berechnet.

Kurven für $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{I}/1} = 25$ (Abb. 3.29) mit den neuen Parametern in guter Übereinstimmung wiedergegeben, insbesondere wird die Lage des Minimums genau reproduziert, allerdings nicht für $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{I}/1} = 5$. Die so bestimmten, nach (4.13) interpretierten Konstanten sind in Tab. 3.4 aufgeschrieben.

Die durchgezogenen Kurven in Abb. 3.29 und 3.30 repräsentieren die Beschreibung der Messungen nach (4.9), Schema 4.3 unter Berücksichtigung der Konstanten $k_3 \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ($k_2 \equiv 0$). Die Zahlenwerte für c_2 und k_4/k_3 wurden dem gaschromatographischen Ergebnis (Abb. 3.18) entnommen, die übrigen aus Anfangs- und Endextinktion bei 0,153 Torr I/1 und aus $t_{\min}$ bei 0,153; 0,097 und 0,24 Torr I/1 (Abb. 3.29) errechnet (Tab. 3.4). Für $\mu = 5$ sollten die gemessenen Kurven von den berechneten abweichen, da hier k_2 nicht mehr vernachlässigt werden kann. Wenn das nicht deutlich zum Ausdruck kommt, so hat dies seinen Grund neben der insgesamt kleinen relativen Extinktionsänderung, möglicherweise auch in der geringen Empfindlichkeit der Funktion $t_{\min} k_4$ (Abb. 3.28) im Bereich $x > 1$, $a > 1$ gegenüber a und damit μ .

Die Wellenlängenabhängigkeit der zeitlichen Extinktionsänderung läßt sich durch Verwendung der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_1 = 0,257/\text{Torr}$ und $\epsilon_2 = 1,16/\text{Torr}$, sonst aber mit den gleichen Konstanten beschreiben (Abb. 3.30). Die durchgezogenen Kurven für $\mu = 5$ und $2110 \text{ \AA}$ enthalten die Korrektur $E_{\text{ber}} \cdot f_{\text{kor}}'$, wobei der Faktor $f_{\text{kor}} = 1,1 \pm 0,1$ beträgt. Auch dies zeigt, daß die durch die Vernachlässigung von k_2 bedingte Abweichung der Kurvenform innerhalb des Meßfehlers hervorgerufen durch Schwankungen der Blitzlampenintensität, der Druckmessungen und der Gesamtintensitätsbestimmung der D_2 -Lampe liegt.

Vergleich der ohne und mit Berücksichtigung von $k_3 \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ gewonnenen Zahlenwerte zeigt, daß sich kein größenordnungsmäßiger Unterschied ergibt (Mittel in Tab. 3.4) und die Abweichung den Meßfehler von 10% nicht wesentlich überschreitet.

Experiment	Gleichung				
		(4.13)	(4.9)	Mittel	
$p_{I,1}$		0,09..0,25	0,09..0,25		Torr
μ		25	5;25		1
p_{Ar}		200	200		Torr
λ		2040	2040 u. 2110		$\frac{0}{\text{\AA}}$
Parameter	k_1	3,76	4,24	$4,0 \pm 0,25$	$\text{Torr}^{-1} \text{s}^{-1}$
	k_2	≈ 0	≈ 0	≈ 0	$\text{Torr}^{-1} \text{s}^{-1}$
	k_3	≈ 0	0,236	$\sim 0,24$	$\text{Torr}^{-1} \text{s}^{-1}$
	k_4	2,6	1,41	$2,0 \pm 0,6$	s^{-1}
	c_1	3,5	2,77	$3,1 \pm 0,4$	10^{-2}
	c_2	-	9	~ 9	10^{-3}
	ϵ_1 (2040) (2110)	0,68	0,733 0,257	$0,71 \pm 0,03$ $\sim 0,26$	Torr^{-1}
	ϵ_2 (2040) (2110)	-	0 1,16	~ 0 $\sim 1,2$	Torr^{-1}
	$(\epsilon_2 - \epsilon_{1,1})c_2$ (2040)	-0,0307	-0,044		Torr^{-1}

Tab. 3.4 Zur Beschreibung der Messungen in Abb. 3.29 und 3.30 benutzte Funktionen (s.Text).

Zur Überprüfung der Konsistenz des kinetischen Modells seien die hier erhaltenen Werte der Extinktionskoeffizienten mit den aus der Argonabhängigkeit der Anfangs-extinktionen erhaltenen Verhältnissen (3.9) verglichen. Dem Wert 0,89 dort steht hier der Wert $(2\varepsilon_1 - \varepsilon_{I/1})_{2110} / (2\varepsilon_1 - \varepsilon_{I/1})_{2040} = 0,91$ gegenüber (mit $\varepsilon_{I/1/2110} = 1,428 \text{ Torr}^{-1}$ und $\varepsilon_{I/1/2040} = 4,89 \text{ Torr}^{-1}$ aus Abb. 2.1). Wesentlich schlechter ist die Übereinstimmung für $(\varepsilon_2 - \varepsilon_{I/1})_{2110} / (\varepsilon_2 - \varepsilon_{I/1})_{2040}$, dort -2,28, hier +0,19. $\varepsilon_2/2110$ sollte sich hier größer als $\varepsilon_{I/1/2110}$ zu 4,68 Torr^{-1} ergeben. Vergleich von Abb. 3.30 ($\Delta E < 0$) und Abb. 3.23 ($\Delta E > 0$ für $p_{\text{Ar}} = 0$) zeigt unmittelbar, daß $\varepsilon_{2/2110} > \varepsilon_{I/1/2110}$ sein sollte. ε_2 muß demnach als abhängig vom Gesamtdruck betrachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß mindestens zwei Teilchenkonzentrationen n_2 und n_2' verantwortlich für die Extinktionsänderung nach 1. Ordnung sind. n_2 und n_2' könnten isomer sein und parallel nach 1. Ordnung zum stabilen Isomeren I/1 abreagieren (Abs. 5.3).

Es wurde versucht, die Extinktionsänderungen bei niedrigen Gesamtdrucken in die Interpretation einzubeziehen. Dies sei an einem Beispiel (Abb. 3.31) demonstriert. $E(t)$ sollte sich durch $E(t) = E_1 + E_2$ (4.5) beschreiben lassen. Der Anstieg der Kurve $E(t)$ (Abb. 3.31) verläuft für $t > 0,08 \text{ s}$ exponentiell, d.h. für $t > 0,08 \text{ s}$ gilt $E(t) \approx E_2(t)$. Graphische Extrapolation auf $t=0$ liefert $E_2(t)$ und damit $E_1(t) = E(t) - E_2(t)$. Aus E_1 und E_2 lassen sich die Konstanten errechnen ($k_3 \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ vernachlässigt).

Während die Erhöhung der Werte auf $k_4 = 14 \text{ s}^{-1}$ und $c_2 = 0,031$ (bei $\varepsilon_2 = 0$; nur das Produkt $(\varepsilon_2 - \varepsilon_{I/1})c_2$ läßt sich angeben) für n_2 (n_2') verstanden werden kann (s.o.) und mit dem Wert für $k_2 = 2,7 \cdot 10^3 / \text{Torr s}$ das Verhältnis $k_2/k_1 = 2,7 \cdot 10^3 / 63 = 43$ in der Größenordnung dem für hohe Argondrucke von $k_2/k_1 = 150 \pm 75$ entspricht, zeigt die Diskrepanz zwischen $\varepsilon_1 = 3,4 / \text{Torr}$ bei 34 und $\varepsilon_1 = 0,71 / \text{Torr}$ bei 200 Torr Argon, daß das einfache Schema 4.3 bei niedrigen Gesamtdrucken nicht anwendbar ist.

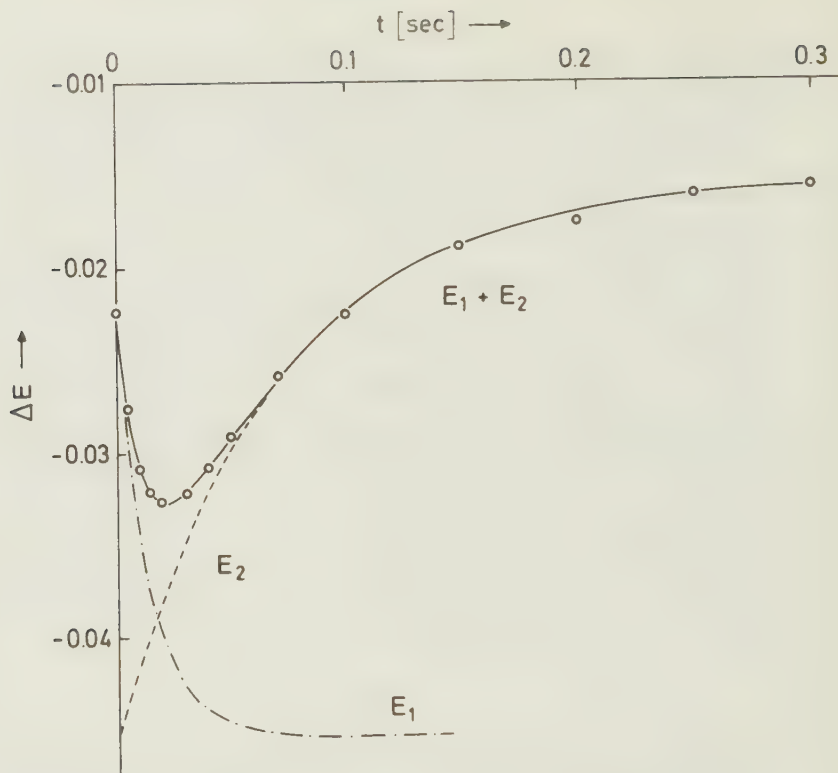
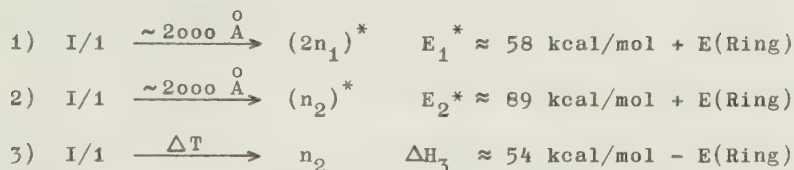


Abb. 3.31 Extinktion-Zeit-Kurve bei niedrigem Gesamtdruck.
 $\lambda = 2040 \text{ \AA}$; $p_{I/1} = 0,20 \text{ Torr}$; $p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{I/1} = 5$;
 $p_{\text{Ar}} = 34 \text{ Torr}$. Versuch einer Beschreibung nach
 (4.5) gemäß Reaktionsschema 4.3 (s.Text)

Daß bei Photolyse ohne Inertgas die Voraussetzung thermischen Gleichgewichts und damit Ausschluß von thermischen Folgereaktionen unter Beteiligung von I/1 nicht gegeben ist, macht die aus der Tiefe des Minimums (Abb. 3.21) errechnete Mindestverlustquantenausbeute für I/1 von $\varphi \geq 3$ deutlich. Derartige Blitzpyrolyse könnte auch abgeschwächt bei 34 Torr Argon beteiligt sein. Schema 4.3 wäre dann zu erweitern und die aus Abb. 3.31 gefolgerten Konstanten sind bedeutungslos.

Eine Quantenausbeute $\varphi \geq 3$ erscheint nicht unwahrscheinlich, wenn man die Überschußenergie in den Produkten der photochemischen Reaktionen 1 und 2 mit der Enthalpieänderung der

Reaktion 3 vergleicht:



Die Zahlenwerte wurden dem auf den Messungen bei hohem Gedruck basierenden Enthalpieschema Abb. 5.1, Abs. 5.3 entnommen, die Quantenenergie wurde zu $E(2000 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}) = 143 \text{ kcal/mol}$ berücksichtigt. Danach steht genügend thermische Energie zur Verfügung, so daß die Reaktion 3 bei niedrigen Gesamtdrucken ablaufen kann (vgl. Abb. 3.20 bis 3.23). Eine quantitative Beschreibung des Argoneinflusses mit Hilfe eines um Reaktion 3 erweiterten Schemas 4.3 ist nicht möglich, denn nicht nur die Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch die Extinktionskoeffizienten der angeregten Moleküle können druckabhängig sein.

3.3.1.3 Zusammenfassung

Eine quantitative Beschreibung der am System 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan gemessenen zeitlichen Extinktionsänderung gelingt im Rahmen des Reaktionsschemas 4.3, jedoch nur bei relativ hohen Methanoldrucken zur Vermeidung von Polymerisationsreaktionen und hohem Inertgasdruck zur Unterdrückung thermischer Folgereaktionen. Wieweit die Annahme des Schemas 4.3 berechtigt ist, wird in Abs. 4 überprüft.

Die zeitliche Abhängigkeit der Extinktion setzt sich zusammen aus einer schnellen und stark methanolabhängigen und einer langsameren, schwach methanolabhängigen Änderung. Nach Vergleich von Endextinktion und Produktanalyse gehört die schnelle Extinktionsänderung zum Hauptprodukt Trimethylmethoxysilan V/1, die langsame zum Nebenprodukt Trimethylsilylmethyldimethylmethoxysilan V/2.

Die rasche Änderung ist Ausdruck der Reaktion einer Teilchensorte n_1 mit Methanol nach pseudoerster Ordnung und einer

Reaktion nach 2. Ordnung. Dies wird aus der Methanolabhängigkeit der Endextinktion und Abhängigkeit des Minimums der Extinktion von der Ausgangskonzentration bei konstantem Methanoldruck geschlossen.

Die langsame Extinktionsänderung entspricht im wesentlichen einer Rückbildung der Ausgangsverbindung nach 1. Ordnung. Sie kann einer oder wahrscheinlich zwei Teilchensorten $n_2(n_2')$ zugeschrieben werden.

Zahlenwerte für die Konstanten gemäß Reaktionsschema 4.3 können unter den gegebenen Bedingungen nur dann entnommen werden, wenn die Größe $\beta = k_1 p_{\text{CH}_3\text{OH}} / 2k_2 n_{10}$ groß gegenüber 1 ist (Abs. 4.2.2). Dies ist näherungsweise gegeben.

Damit läßt sich die Reaktionskonstante k_2 der Dimerisation von n_1 nach Bestimmung seiner Reaktionskonstante k_1 mit Methanol bei hohen Methanoldrucken und Ermittlung des Verhältnisses k_2/k_1 (3.12) aus der Endextinktion angeben zu $k_2 = (4,0 \pm 0,25)(150 \pm 75) / \text{Torr} \cdot \text{s} = (6,0 \pm 3,0) 10^2 / \text{Torr} \cdot \text{s}$ bzw. $k_2 = (1,1 \pm 0,6) 10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$.

3.3.2 1.1-Dimethylsilacyclobutan

Eine Bestätigung der Interpretation in Abs. 3.3.1 durch kinetische Messungen an anderwertig erzeugtem Siläthylen ist wünschenswert. 1.1-Dimethylsilacyclobutan (II/1) wurde als potentieller Generator gewählt. Daß als Hauptprodukte die Verbindungen I/1 und V/1 (Abs. 3.2, vgl. Schema 4.1) nachgewiesen wurden, bestätigte die Erwartung einer einfachen Photochemie dieser Verbindung.

Abb. 3.32 zeigt eine Auswahl der Meßergebnisse bei Methanolzusatz. Von einer Darstellung der Messungen ohne Methanolzusatz wurde abgesehen, sie sind von gleichem Charakter wie die an Verbindung I/1 gemessenen (Abb. 3.19). Es fällt auf, daß die Lichtdurchlässigkeit der Küvette nach dem Photolyseblitz geringer ($\Delta E > 0$) ist. Das entspricht der Erwartung. Für $2040 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient

der Ausgangsverbindung $\epsilon_{II/1}^0 = 198 \text{ l/mol cm}$ bzw. $0,194 \text{ Torr}^{-1}$, für 2110 Å $\epsilon_{II/1}^0 \sim 0$ (Abb. 2.1).

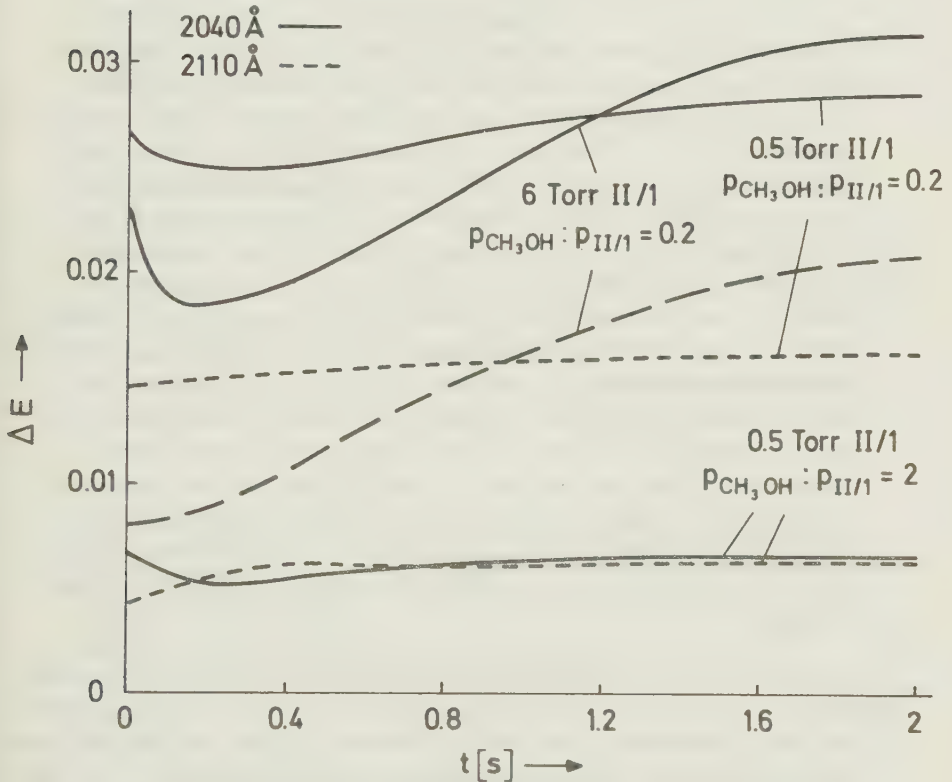


Abb. 3.32 Zeitliche Extinktionsänderung nach der Photolyse von II/1-Methanol-Argon-Mischungen. Meßkurven für 2 Ausgangsdrücke $p_{II/1}$, 2 Mischungsverhältnisse $P_{CH_3OH}/P_{II/1}$ und 2 Wellenlängen, Gesamtdruck 400 Torr Argon, ohne Propenfilter.

Die Kurven bei 2040 Å (Abb. 3.32) gleichen den am System I/1 gewonnenen (Abb. 3.29), wie dort besitzen sie ein Minimum mit ähnlicher zeitlicher Lage. Für 2110 Å (vgl. Abb. 3.30) besteht der Unterschied darin, daß der Anstieg hier positiv ist. Wie aufgrund der Analogie in den Endprodukten nicht anders zu erwarten war, steht damit bereits fest, daß auch

hier die Kinetik nicht mit der Annahme eines kurzlebigen Moleküls zu beschreiben ist (Abs. 4).

Betrachtet man die Anfangsextinktionen E_0 , so macht sich ein schwerwiegender Nachteil dieser Messung bemerkbar, der eine Auswertung über eine qualitative Betrachtung hinaus verhindert. Die Anfangsextinktion ist abhängig vom Methanol-
druck. Sie wächst nicht nur bei niedrigem Mischungsverhältnis $\mu = p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{II}/1} = 0,2$ mit fallendem Ausgangsdruck $p_{\text{II}/1}$ an (Abb. 3.32), auch bei höherem Mischungsverhältnis $\mu = 2$ findet man für keine der beiden Wellenlängen Proportionalität zwischen E_0 und $p_{\text{II}/1}$; z.B. für 2040 Å, $\mu = 2$ und 400 Torr Ar: $E_0(0,25 \text{ Torr II}/1) = 0,0042$; $E_0(0,5 \text{ Torr II}/1) = 0,0065$; $E_0(0,75 \text{ Torr II}/1) = 0,0055$. Die Extinktionsmessungen mußten hier ohne Propenfüllung im Küvettenmantel als Filter für kurzwelliges Licht durchgeführt werden. Mit Propen werden sie zu schwach, um mit der angewandten Meßtechnik quantitativ erfaßt werden zu können, obwohl sich gaschromatographisch die Produkte durchaus noch nachweisen lassen. Verbindung II/1 beginnt kurzwelliger als I/1 zu absorbieren (Abb. 2.1). Die Absorption des Methanols kann sich daher hier auswirken.

Es stellt sich die Frage, ob Methanol nur die von Verbindung II/1 absorbierte Lichtmenge vermindert oder ob auch Reaktion von angeregtem Methanol mit II/1 stattfindet. Die Stoffbilanz kann hier sowohl gaschromatographisch wie auch durch die Endextinktion vollständig erfaßt werden, abgesehen von der Rekombination zu II/1, die aber bei dem niedrigen Äthylendruck nicht über n_1 verlaufen sollte (Abs. 3.2.2.3, vgl. Schema 4.1). Nach der Endproduktanalyse beträgt die Abnahme an II/1 bei der Küvettenfüllung 6 Torr II/1 und $\mu = 0,2$ $\Delta p_{\text{II}/1} = -0,055$ Torr, wie man durch Summation über die nachgewiesenen Endprodukte (Tab. 3.3, Abs. 3.2.3.4) ersieht. Für 0,5 Torr II/1 und $\mu = 2$ (Abb. 3.32), bei ungefähr gleichem Methanol-
druck also, erhält man $\Delta p_{\text{II}/1} = -0,079$ Torr aus der Endextinktion bei 2040 Å ($E_E = 0,0067$), wenn man den Enddruck von 0,0045 Torr I/1 der Endextinktion bei 2110 Å ($E_E = 0,0064$) entnimmt. Bei 2110 Å absorbiert als einzige stabile

Verbindung I/1, bei $2040 \text{ \AA}$ absorbieren I/1 und II/1 (Unsicherheit besteht allerdings hinsichtlich der Absorption des Nebenproduktes II/5). Bei niedrigerem Ausgangsdruck, aber höherem relativen Methanoldruck μ ist daher die Abnahme an II/1 größer. Dies spricht dafür, daß die Lichtabsorption des Methanols zu erhöhter Abnahme an II/1 führt. Das Produkt dieser Reaktion ist nach GC ebenfalls V/1.

Auch wenn in diesem System die Störung der Extinktionsmessung durch ein zweites kurzlebiges Molekül n_3 (Schema 4.1) gering wäre - dies könnte für größere Wellenlängen der Fall sein - man also das Schema 4.2 (Abs. 4.2.1) auf die Kinetik anwenden könnte, bietet sich keine Möglichkeit, die Konstanten aus den langsamen Extinktionsänderungen nach der Reaktion mit "angeregtem Methanol" unabhängig von anderen Messungen zu bestimmen, weil die Stoffbilanzgleichung nicht anwendbar ist.

Zu einer groben Abschätzung der Konstanten gelangt man, wenn man den am System I/1 gewonnenen Extinktionskoeffizienten für n_1 $\epsilon_1(2110 \text{ \AA}) = 0,257 \text{ Torr}^{-1}$ übernimmt und man ferner die Annahmen macht, daß ein zweites kurzlebiges Molekül n_3 wie bei I/1 in wesentlich geringerer Konzentration entsteht und n_3 einen nur unwesentlich größeren Extinktionskoeffizienten bei $2110 \text{ \AA}$ als n_1 besitzt, also für $2110 \text{ \AA}$ vernachlässigbar ist. Ferner würde man wegen $\epsilon_1 > \epsilon_{II/1}$ erwarten, daß $\epsilon_3 > \epsilon_{II/1}$ für die betrachteten Wellenlängen gilt. Die Abreaktion von n_3 kann dann nur zu einem Extinktionsabfall führen.

Die Kurven für sehr kleine μ -Werte müssen außer acht gelassen werden. Die Endextinktionen für 6 Torr II/1 und $\mu = 0,2$ beispielsweise von $E_E(2040) = 0,035$ und $E_E(2110) = 0,022$ stimmen nicht mit der Gaschromatographie überein. Polymerisation läßt sich für niedrige relative Methanoldrucke nicht ausschließen.

Als Anfangs- und Endextinktion ($E_0 = 0,0042$; $E_E = 0,0064$) bei 0,5 Torr II/1, $\mu = 2$ und $2110 \text{ \AA}$ erhält man mit $\epsilon_1 = 0,257 \text{ Torr}$:

$n_{10} \approx 0,016$ Torr, $k_2/k_1 \approx 100$ und $k_1 t_{1/2} \approx 0,08/\text{Torr}$. Mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} \approx 0,15$ s ergibt sich $k_1 \approx 0,5/\text{Torr s}$ und $k_2 \approx 50/\text{Torr s}$. Dies folgt aus sinngemäßer Anwendung von Gl. (4.3) zu Schema 4.2. Vergleich mit den am System I/1 gewonnen Konstanten von $k_2/k_1 = 150 \pm 75$; $k_1 = (4,0 \pm 0,25)/\text{Torr s}$ und $k_2 = (6 \pm 3) 10^2/\text{Torr s}$ zeigt, daß sich die Werte der Konstanten um eine Größenordnung unterscheiden. Darin drückt sich aus, daß im System II/1 die langsamere Extinktionsänderung der Zwischenstufe n_1 zugeschrieben wurde.

Die Analogie in den Endprodukten der Systeme I/1 und II/2 spiegelt sich hiernach in analogem Verhalten der Extinktionsänderungen wider. Trotz der Vernachlässigungen stimmen die Konstanten größenordnungsmäßig überein.

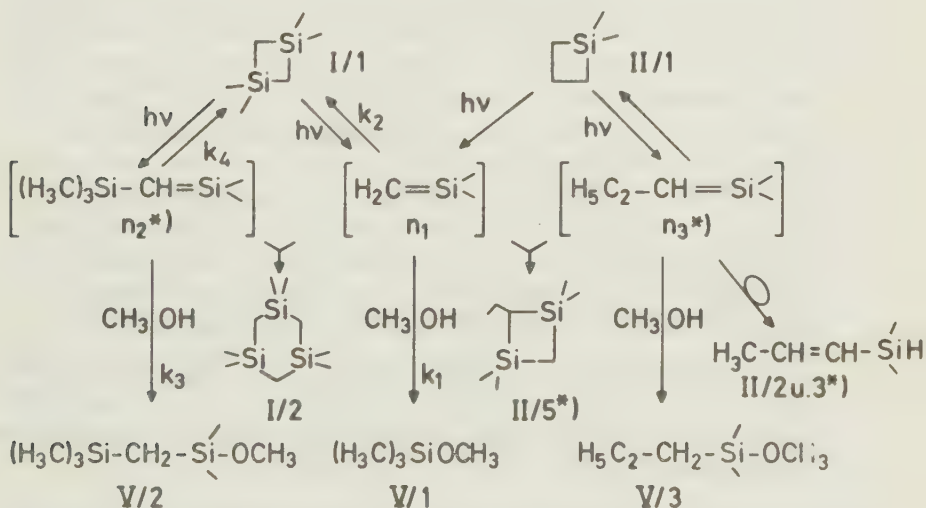
3.3.3 Silacyclobutan

Silacyclobutan (III/1) ist ein potentieller Generator für unsubstituiertes Silaäthylen. Für Silaäthylen könnte man analog zum Äthylen ein UV-Absorptionsspektrum mit Schwingungsstruktur erwarten. Diese Erwartung ließ sich aus experimentellen Gründen nicht bestätigen (Abs. 3.1). Für eine kinetische Untersuchung bietet das System III/1 gegenüber II/1 und I/1 keine Vorteile. Im Gaschromatogramm des Photolysats fehlen dominierende Produkte (Abs. 3.2.1.4). Das UV-Absorptionsspektrum der Verbindung III/1 gleicht dem von II/1. Wegen der Reaktivität der Verbindung mußte auf Methanolzusatz verzichtet werden.

Die Extinktion-Zeit-Kurven spiegeln Bildung und Verschwinden von polymerem Material wieder. Entgegen der Erwartung, SiH_2 (Schema 3.7) abfangen und damit die Reaktion vereinfachen zu können, konnte kein Einfluß von Äthylen (bis zu 0,5 Torr) auf die Polymerisationsreaktion festgestellt werden. Die kurven gleichen in ihrem Erscheinungsbild dem Meßergebnis bei hohen Argondrucken in Abb. (3.19). Daß Polymerisationsprodukte die wesentliche Ursache der Lichtdurchlässigkeitsänderung sind,

stützt sich auf drei Beobachtungen: Anstieg und Abfall der Kurven werden drastisch durch Inertgaserhöhung verzögert; die Zeit maximaler Lichtdurchlässigkeit $t_{\max}$ wächst mit zunehmender Wellenlänge; das Spektrum weist von 2000..3000 Å keinerlei Struktur auf und wird am besten durch eine zu großen Wellenlängen hin allmählich abnehmende Versetzung der Nulllinie beschrieben (vgl. UV-Spektren von Polysilanen ⁶⁰)).

4. Vergleichende Diskussion verschiedener kinetischer Schemata



Schema 4.1 Übersicht der wichtigsten nachgewiesenen Produkte. Ausgangsverbindungen und Rekombinationsprodukte; angenommene Zwischenprodukte; Produkte ohne Methanolzusatz; Produkte bei Methanolzusatz. Die Pfeile ordnen die Produkte den Edukten zu. *) oder Isomeres

Grundlage eines kinetischen Schemas, das die Extinktionsmessungen beschreiben soll, bilden die Produkte, Schema 4.1 faßt

die wichtigsten aus Schema 3.1, 3.5, 3.8 und 3.9 zusammen. Die Pfeile sind zunächst nur Orientierungshilfe, wieweit sie als Reaktionspfeile zu verstehen sind, bleibt zu prüfen. Betont sei, daß weder Produkt I/2 noch V/2 bei der Photolyse von II/1 erhalten wird. Ebenso wenig liefert Beblitzen von I/1 in Gegenwart geringer Mengen von Äthylen II/1, II/5 oder II/2 und II/3. Deshalb wurden die Pfeile von n_1 zu II/1 und zu n_2 ausgeschlossen. Daß ein Analogon zu II/2 und II/3 auf der linken Seite des Schemas fehlt, ist plausibel, dem Zwischenprodukt n_2 fehlt eine entsprechende Stabilisierungsmöglichkeit.

Schema 4.1 berücksichtigt keine von I/1 oder II/1 ausgehenden thermischen Reaktionen. Bei einer Küvettenfüllung von 0,2 Torr I/1 in 200 Torr Argon kann die absorbierbare Lichtmenge maximal eine Temperaturerhöhung von ca. 3° bewirken. Pyrolyse von I/1 oder II/1 ist daher bedeutungslos. Einschleppungsreaktionen nach $n_1 + \text{I/1(II/1)}$ werden vernachlässigt (Abs. 3.2.3.2 und 5.1). Bei einem mittleren Druckverhältnis Argon zu Methanol von 100 hat ein ~ 100 kcal/mol heißes Molekül (I/1)* etwa 90 Argonstöße hinter sich, bevor es einen Methanolstoß erleidet (Stoßquerschnitt $d(\text{Ar}) = 3,4 \text{ \AA}$, $d(\text{CH}_3\text{OH}) = 3,6 \text{ \AA}$ ⁶¹). Es ist anzunehmen, daß (I/1)* pro Argonstoß um ~ 3 kcal/mol gekühlt wird (vgl. Experimente an chemisch aktivierten Butyl-Radikalen)⁶¹. Reaktionspfeile von I/1 bzw. II/1 zu den Methanolprodukten werden daher ausgeschlossen.

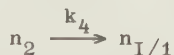
Folgende Symbole werden verwandt: n_1 Partialdruck in Torr, n_{10} Anfangsdruck zum Zeitpunkt $t=0$, m konstanter Methanolpartialdruck, μ Mischungsverhältnis $n_{1/1}/m$, k_i Geschwindigkeitskonstanten, ϵ_i dekadischer Extinktionskoeffizient in Torr^{-1} bezogen auf die Küvettenlänge (18 cm), E Extinktionsänderung, t Zeit.

Wegen der Symmetrie des Schemas 4.1 gelten Überlegungen für das System I/1 in ähnlicher Weise für II/1.

4.1 Reaktion ohne Methanol

4.1.1 Ein kurzlebige Molekül

Produkt I/2 und Polymerisat wird vernachlässigt. Die Reaktion ist dann eine Rekombination zu I/1. Rekombination nach 1. Ordnung:

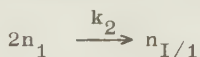


Für die Extinktionsänderung gilt

$$E = \epsilon_2 n_2 + \epsilon_{I/1} n_{I/1} - \epsilon_{I/1} n_{20}$$

$$\text{und} \quad E = n_{20} (\epsilon_2 - \epsilon_{I/1}) \exp(-k_4 t) \quad (4.1)$$

Rekombination nach 2. Ordnung führt gemäß



$$\text{zu} \quad E^{-1} = (k_2 t + 1/n_{10}) (\epsilon_1 - 1/2 \epsilon_{I/1})^{-1} \quad (4.2)$$

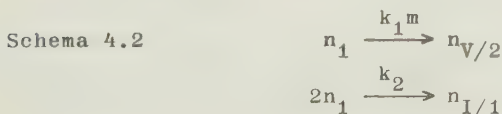
Keine der beiden Funktionen (4.1) und (4.2) ist in der Lage das experimentell beobachtete Minimum zu beschreiben. Die längerwelligen Extinktion-Zeit-Kurven ohne beobachtetes Minimum können hiermit ebenfalls nicht wiedergegeben werden.

Zu kinetischen Schemata mit mehreren kurzlebigen Molekülen ohne Methanolzusatz wurden keine detaillierten Überlegungen angestellt. Bereits die Berücksichtigung von I/2 führt zu gekoppelten Differentialgleichungen. Produkt I/2 verschwindet bei hohen Methanoldrücken (Abb. 3.18).

4.2. Reaktion mit Methanol

4.2.1 Ein kurzlebige Molekül

Parallelreaktion 1. und 2. Ordnung sei in Betracht gezogen:



erfaßt die Hauptprodukte I/1 und V/1, V/2 wird vernachlässigt. Der Druck des überschüssigen Methanols m kann konstant gesetzt werden. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -k_1 m n_1 - 2k_2 n_1^2 & \frac{dn_{V/1}}{dt} &= k_1 m n_1 \\ \frac{dn_{I/1}}{dt} &= k_2 n_1^2 & n_{10} &= n_1 + 2n_{I/1} + n_{V/2} \end{aligned}$$

Diese vier Gleichungen erlauben die Bestimmung der vier Unbekannten n_{10} , ϵ_1 , k_1 und k_2 . Integration und Berücksichtigung der Stoffbilanzgleichung liefert ($\epsilon_{V/1} = 0$):

$$\begin{aligned} E_1 &= (\epsilon_1 - 1/2\epsilon_{I/1}) \alpha [(1+\beta)e^{\gamma t} - 1]^{-1} \\ &\quad - 1/2\epsilon_{I/1} \alpha \ln[1+\beta^{-1}(1-e^{-\gamma t})] \end{aligned} \quad (4.3)$$

mit $\alpha = k_1 m / (2k_2)$, $\beta = k_1 m / (2k_2 n_{10})$, $\gamma = k_1 m$. Für die Endextinktion erhält man:

$$E_{1E} = -1/2\epsilon_{I/1} \alpha \ln(1+1/\beta) \quad (4.4)$$

Die Funktion hat einen Extremwert für

$$t_{\text{Ext}} = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\epsilon_{I/1}}{2\epsilon_1(1+\beta)}$$

falls $\epsilon_{I/1} / (2\epsilon_1) - 1 \neq 0$. Die 2. Ableitung an der Stelle t_{Ext}

$$d^2 E_1 / dt^2 (t_{\text{Ext}}) = -1/2\epsilon_{I/1} \alpha \gamma^2 [\epsilon_{I/1} / (2\epsilon_1) - 1]^{-2} < 0$$

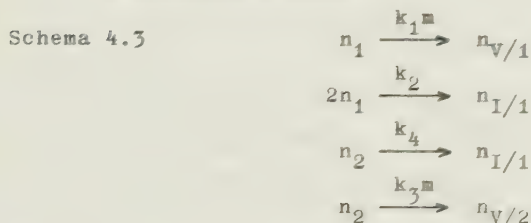
Kann jedoch definitionsgemäß nur kleiner 0 sein, d.h. für (4.3) ist nur ein Maximum möglich.

Die Steigung dE_1 / dt zum Zeitpunkt $t=0$ ist positiv, falls $\epsilon_{I/1} / (2\epsilon_1) > 1+\beta$ und negativ, falls $\epsilon_{I/1} / (2\epsilon_1) < 1+\beta$.

Weil die gemessenen Extinktion-Zeit-Kurven $E(t)$ sowohl bei I/1 wie auch bei II/1 ein Minimum aufweisen, ist das Schema 4.2 eindeutig auszuschließen, auch wenn die Endextinktion im System I/1 gut durch (4.4) beschrieben wird (Abs. 3.3.1.2.2).

4.2.2 Zwei kurzlebige Moleküle

Parallelreaktionen



ist bezüglich des Systems I/1-Methanol identisch mit Schema 4.1. Anhand dieses Schemas wurden die Meßergebnisse in (Abs. 3.3.1) ausgewertet. Die sechs zugehörigen Gleichungen enthalten acht Unbekannte: n_{10} , n_{20} , ϵ_1 , ϵ_2 , k_1 , k_2 , k_3 und k_4 ($\epsilon_{V/1}$ und $\epsilon_{V/2} = 0$).

Nach Intergration erhält man

$$E(t) = E_1 + E_2, \quad (4.5)$$

wobei E_1 identisch (4.3) ist und

$$\begin{aligned}
 E_2 = & n_{20} [\epsilon_2 - \epsilon_{I/1} k_4 (k_3 m + k_4)^{-1}] e^{-(k_3 m + k_4) t} \\
 & - n_{20} \epsilon_{I/1} k_3 m (k_3 m + k_4)^{-1}
 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Für die Endextinktion ergibt sich

$$E_E = E_{1E} - n_{20} \epsilon_{I/1} k_3 m (k_3 m + k_4)^{-1} \quad (4.7)$$

Die Funktion (4.5) kann u.U. ein Minimum besitzen, wie durch Probieren verschiedener Zahlenwerte gezeigt werden kann. Explizit läßt sich $t_{\min}$ als Funktion der Konstanten hier nicht mehr angeben.

Für $\beta \gg 1$ geht E_1 (4.3) über in

$$E_1' = \epsilon_1 n_{10} e^{-k_1 m t} - 1/2 \epsilon_{I/1} n_{10} \quad (4.8)$$

entsprechend einer Vernachlässigung von k_2 in Schema 4.2. Die Größe β ist durch die Wahl von m und n_{10} experimentell beeinflussbar. Vernachlässigung von k_2 ermöglicht die Bestimmung der Konstanten, weil eine weitere Stoffbilanzgleichung hinzu-

kommt.

$$\text{Für } E'(t) = E_1' + E_2 \quad (4.9)$$

läßt sich t_{Ext} angeben zu

$$t_{\text{Ext}} = \frac{1}{k_1 m - (k_3 m + k_4)} \ln \frac{n_{10} \epsilon_1 k_1 m}{n_{20} [\epsilon_{I/1} k_4 - \epsilon_2 (k_3 m + k_4)]} \quad (4.10)$$

Für den Fall $\epsilon_2 = 0$ läßt sich (4.10) in der Form

$$y = t_{\text{Ext}} k_4 = (ax-1)^{-1} \ln x \quad (4.11)$$

schreiben, wobei $x = \frac{n_{10} \epsilon_1 k_1}{n_{20} \epsilon_{I/1} k_4} m$ als reduzierter Methanol-
druck aufzufassen ist

und $a = (1 - k_3/k_1) \frac{n_{20} \epsilon_{I/1}}{n_{10} \epsilon_{I/1}}$ nur noch wellenlängenab-

hängig bei konstantem n_{20}/n_{10} ist. (4.11) wurde in Abb. 3.28
dargestellt. Ohne nähere Begründung sei angegeben, daß für
 $x > 1$ ein Minimum, für $x < 1$ ein Maximum vorliegt.

Multipliziert man ϵ_1 in (4.10) mit $\beta(1+\beta)^{-1}$, so erhält man
eine Beziehung (4.12), die näherungsweise t_{Ext} der Funktion
(4.5) angibt. Für große Zeiten gilt nämlich ungefähr

$$E_1 \approx E_1'' = \epsilon_1 \alpha (1+\beta)^{-1} e^{-\gamma t} - 1/2 \epsilon_{I/1} \alpha \ln(1+1/\beta)$$

wegen $(1+\beta)e^{\gamma t} - 1 \approx (1+\beta)e^{\gamma t}$

und $\ln[1 - (1+\beta)^{-1} e^{-\gamma t}] \approx (1+\beta)^{-1} e^{-\gamma t}$.

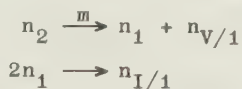
Mit anderen Worten, im späten Stadium der Abreaktion von n_1
spielt die Rekombination nach 2. Ordnung keine Rolle mehr,
 E_1 nähert sich einer Exponentialfunktion an. Wird also die
Bedingung $\beta \gg 1$ nicht ausreichend erfüllt, so sollte sich dies
in erster Linie auf den Zahlenwert von ϵ_1 auswirken.

Weitere Vereinfachung von (4.9) durch Vernachlässigung von
 $k_3 m$ führt zu

$$E''(t) = E_1' + n_{20} (\epsilon_2 - \epsilon_{I/1}) e^{-k_4 t} \quad (4.13)$$

Folgereaktionen

Reine Folgereaktionen beispielsweise nach

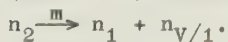


sind nicht in der Lage, die Argonabhängigkeit der Anfangsex-tinktion zu beschreiben. Im übrigen sollten sie von paralle-len Reaktionsschritten nach $n_1 \xrightarrow{m} n_{V/1}$ begleitet sein. Der Folgeschritt $2n_1 \longrightarrow n_2$ wurde ausgeschlossen (s.o.). (Diskus-sion von Folgereaktionen ⁶²).

Parallelreaktionen mit Folgeschritten

Auch wenn eine Erweiterung des Schemas 4.3 durch weitere Re-aktionsschritte zur Beschreibung der Messung bei hohen Argon-drucken nicht notwendig ist, so ist sie formal nicht auszu-schließen.

Die Reaktion $n_2 \longrightarrow 2n_1$ wäre denkbar. Sie ließe sich nur durch exakten Vergleich mit der Kinetik anderweitig erzeugter Mole-küle n_1 ausschließen. Vom chemischen Gesichtspunkt aus be-trachtet, sollte sie jedoch endotherm und deshalb langsam sein (Abs. 5.4). Das gleiche gilt für die Reaktion



Produkte, die durch Umlagerung und Zerfall von n_2 entstanden sein könnten, wurden in Abwesenheit von Methanol nachgewiesen, treten aber in größenordnungsmäßig niedrigeren Konzentrationen als V/1 oder I/2 auf (Tab. 3.1, Schema 3.1).

In der vorstehenden Diskussion sollte verdeutlicht werden, daß Schema 4.1, wie es sich unter Berücksichtigung der wich-tigsten Produkte ergibt, notwendig und hinreichend zum Ver-ständnis der zeitlichen Extinktionsänderungen ist. Nach Pro-duktanalyse und Abfangexperimenten wurden weitere denkbare Reaktionen als langsam und zusätzliche kurzlebige Moleküle

als unbedeutend eingestuft. Der die Methanolreaktionen betreffende Teil des Schemas konnte nicht weiter reduziert werden, z.B. zum Schema 4.2 unter Vernachlässigung eines der beiden kurzlebigen Moleküle. Dies verbieten u.a. die Minima in den Systemen I/1 und II/1 der Extinktion-Zeit-Kurven. Nur mit der Annahme zweier abreagierender Molekülkonzentrationen n_1 und n_2 bzw. n_1 und n_3 konnten die Messungen (Abs. 3.3.1.2 und 3.3.2) verstanden werden.

5. Diskussion des Ergebnisses

5.1 Zusammenfassung publizierter Ergebnisse zum Silaalken-Problem

"Contrary to early belief that second row elements do not participate in p_π - p_π bonding, there is a rapidly accumulating evidence of molecules containing such bonding" schreibt R.Walsh⁶³⁾ 1972 in Journal of Organometallic Chemistry einleitend zu einer Abschätzung (s.u.) der π -Bindungsenergie in Silaalkenen, basierend auf kinetischen Studien von M.C.Flowers und L.E.Gusel'nikov¹⁷⁾ sowie I.M.T. Davidson und C.A.Lambert¹⁵⁾. Der Autor belegt seine Meinung mit einer Reihe von Zitaten.

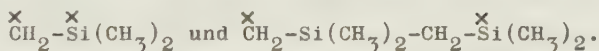
Angaben, die der quantitativen Charakterisierung von Molekülen mit Si-C-Doppelbindungen dienen könnten, scheinen jedoch immer noch vergleichsweise selten zu sein.

Hier seien einige Ergebnisse zum Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit gezogenen Schlüssen zusammengestellt.

Neutralmoleküle, Kationen und Radikalkationen mit Si-C-Doppelbindungen werden bei Elektronenstoßanregung unter massenspektroskopischen Bedingungen häufig postuliert (Abs. 3.2.1 und dort zitierte Lit.). Besonders die Eliminierung von Neutralmolekülen wie z.B. SiC_3H_8 (2-Silaisobuten) ist bemerkenswert, da im allgemeinen nur energiearme Neutralmoleküle beim Zerfall eines Ions auftreten. Auffallend ist die Möglichkeit der Isomerisierung von Ringverbindungen zu Silaallyl-Kationen, für die einige Hinweise zu-

sammengetragen wurden (Schema 3.2 und 3.3). Pyrolyse von geeigneten Vorläufern ist bisher der am häufigsten beschrittene Weg, um zu Silaalken-Zwischenstufen zu gelangen.

Verbindung I/1 wurde von G.Fritz et al. auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht¹³⁾. Die Substanz wurde unter ihrem eigenen Dampfdruck statisch mehrere Stunden bis zu einem hohen Umsetzungsgrad pyrolysiert. Die Produkte wurden analysiert. Leichtflüchtige Verbindungen treten erst bei 480..500°C auf. Hauptprodukte sind $[(H_3C)_3Si]_2CH_2$ und I/2, weiter H_2 und CH_4 und ferner I/13, Si-methyliertes Tetrasilaadamantan ($Si_4C_{10}H_{24}$) sowie eine Verbindung der Summenformel $Si_5C_{15}H_{40}$ neben weiteren Verbindungen. Die Autoren erklären die Produktzusammensetzung durch Reaktion der Radikale



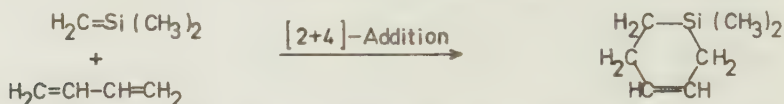
(Sie würden den in dieser Arbeit postulierten Molekülen n_1 und $n_2(n_2')$ entsprechen). Für Silaadamantan wird Bildung weiterer Radikale angenommen.

Die Summenformeln der Verbindungen aus der Pyrolyse von I/1 wie auch der schwerflüchtigen aus der Pyrolyse von Tetramethylsilan^{11,13,64)} lassen sich fast durchwegs zusammensetzen aus ganzzahligen Vielfachen der Summenformeln von n_1 bzw. n_2 , vermindert um das Vielfache von CH_4 (für Silaadamantan $Si_4C_{10}H_{24}$ z.B. $2n_2-2CH_4$). Der in Abs. 5.4 diskutierte Bildungsmechanismus von I/2 läßt sich erweitert auch zum Verständnis dieser Produkte heranziehen, wenn man zusätzlich Bildung von SiC-Doppelbindungen in I/2 und höher kondensierten Carbosilanen durch einen Radikalmechanismus (Produkte: CH_4 , $[(H_3C)_3Si]_2CH_2$) annimmt.

Abfangversuche oder photochemische Arbeiten am System I/1 sind bisher nicht veröffentlicht worden.

Deutliche Evidenz für die Existenz der Verbindung 2-Silaisobuten (n_1) folgt aus den Studien am System II/1. Es handelt sich um pyrolytische Untersuchungen. Hingewiesen sei besonders auf die Arbeit von N.S.Nametkin et al., in der die

Autoren die Bildung von I/1 aus II/1 oberhalb 400°C darlegen, darüberhinaus aber auch über erfolgreiche Abfangreaktion von n_1 mit Äthylen, Propylen und 1.3-Butadien berichten⁶⁵⁾. Die Bildung von 1.1-Dimethylsila-3-cyclohexen wird im Sinne einer Diels-Alder-Addition interpretiert:



Als Zwischenstufe der Pyrolyse von II/1 wird ein Diradikal (die Autoren bevorzugten C-C-Bindungsspaltung) postuliert, dessen Lebensdauer für intramolekulare Reaktion als zu klein betrachtet wird und das durch Rekombination bzw. Spaltung zu n_1 und Äthylen abreagiert. Das Produkt Allyltrimethylsilan aus der Pyrolyse von 1.1.3-Trimethylsilacyclobutan wird interpretiert als Folge einer 1.5-H-Verschiebung über eine sechsgliedrige ringförmige Konformation des Diradikals⁶⁵⁾. Dieses Produkt ist verwandt mit den Produkten II/2 und II/3 (Abs. 3.2.1.3).

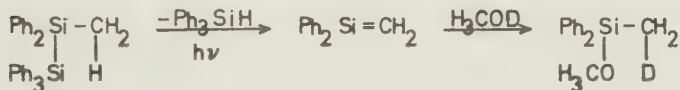
n_1 durch eine Diels-Alder Reaktion abzufangen, gelang auch W.J. Bailey und M.S.Kaufmann⁶⁶⁾. Die Autoren erhielten die Verbindung 1.1.3.4-Tetramethylsilacyclohexen-3 durch Pyrolyse bei 600°C sowohl aus Mischungen von II/1 und 2.3-Dimethyl-1.3-butadien wie auch bemerkenswerterweise aus Allyltrimethylsilan (n_1 entsteht hier im Sinne einer Retro-En-Reaktion) und dem Dien.

T.J.Barton und C.L.McIntosh versuchten mit Hilfe einer Tieftemperatur-IR-Technik den direkten spektroskopischen Nachweis von n_1 ¹⁸⁾. II/1 wurde einer Blitzpyrolyse bei 650°C unterworfen und bei -196°C eingefroren. Die Autoren fanden neben dem Spektrum von II/1 eine neue Bande bei 1407 cm^{-1} , die sie n_1 zuordnen. Diese Bande verschwindet bei -120°C, bei erneutem Abkühlen ist das Spektrum identisch mit dem von II/1.

Diese Tatsache wird auf die Reaktion $n_1 + \text{Äthylen} \rightarrow \text{II/2}$ zurückgeführt. Daß hier n_1 nicht zu I/1 verschwindet, ist bemerkenswert, denn die Dimerisation I/1 sollte rascher ablaufen (s.u.).

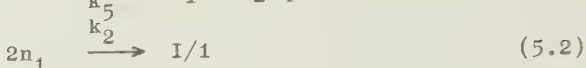
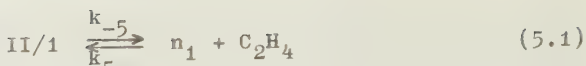
Der gleichen Arbeitsgruppe gelang es, die Eignung von 1.2-Bis(trifluormethyl)-7.7-dimethyl-7-silabicyclo[2.2.2]-octa-1.4-dien als Generator für n_1 sowohl unter pyrolytischen wie auch photolytischen Bedingungen zu demonstrieren ⁶⁷⁾, I/1 konnte neben 1.2-Bis(trifluormethyl)benzol nachgewiesen werden. Die Photolyse wurde bei -196°C durchgeführt.

Wichtig im Zusammenhang mit der in Abs. 5.4 diskutierten Photoisomerisierung von I/1 erscheint die Arbeit von L.H. Sommer et al. ⁶⁸⁾. Die Autoren photolysierten Pentaphenylmethyldisilan und postulieren intramolekulare Bildung von Diphenylsilaäthylen gemäß dem Reaktionsschema:



Die Autoren führten auch am Silacyclobutan-System eine photochemische Studie ⁶⁹⁾ durch. Aus 1.1-Diphenylsilacyclobutan (55°C , Cyclohexan-Deuteromethanol-Lösung, Hg-Bogenlampe) entsteht mit 95% Ausbeute $\text{Ph}_2(\text{CH}_2\text{D})\text{SiOCH}_3$, das Abfangprodukt von Diphenylsilaäthylen mit CH_3OD . Leider wird keine Angabe darüber gemacht, ob auch das Produkt der Dunkelreaktion $\text{Ph}_2(\text{DCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiOCH}_3$ durch Photolyse zunimmt.

Einzige unseres Wissens veröffentlichte quantitative Experimentalstudie ¹⁷⁾ zum Silaäthylen-Problem stammt von M.C. Flowers und L.E.Gusel'nikov. Diese Arbeit soll auch im Rahmen dieses Berichts zum Vergleich herangezogen werden. Die Autoren stellten fest, daß die thermische Zersetzung von II/1 zwischen 400 und 460° eine homogene Gasreaktion erster Ordnung ist. Die Produkte sind I/1 und Äthylen. Der Reaktionsablauf wurde durch Druckmessung wie auch gaschromatographisch verfolgt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird durch Äthylenzusatz verlangsamt. Die Messungen konnten durch den folgenden Mechanismus beschrieben werden:



(Die Bezeichnungen entsprechen den in der vorliegenden Arbeit verwendeten). Die Autoren erhielten das Ergebnis

$$\lg k_{-5}/\text{s}^{-1} = 15,64 \pm 0,30 - (62,5 \pm 0,8) \text{ kcal/mol} / 2,303 \text{ RT} \quad (5.3)$$

$$\lg k_5/k_2^{1/2} / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1/2} = 3,3 \pm 1,2 - (14,4 \pm 4) \text{ kcal/mol} / 2,303 \text{ RT} \quad (5.4)$$

Da hier die zeitliche Endproduktzusammensetzung verfolgt wurde, ließ sich nur ein Verhältnis der beiden großen Geschwindigkeitskonstanten angeben.

Der Arrheniusfaktor der Pyrolyse (5.3) liegt in der Größenordnung entsprechender Cyclobutan-Werte und ist nicht mit einer Spin-Inversion vereinbar. Toluol hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten. Die Pyrolyse wird als sehr saubere Reaktion bezeichnet. Abfangprodukte mit H_2O und NH_3 entsprechen den Reaktionen eines Doppelbindungssystems. Aufgrund dieser Beobachtungen nehmen die Autoren einen Singulettgrundzustand des Moleküls an.

R. Walsh konnte nach dieser Arbeit die Reaktionsenthalpie ΔH^0 der Reaktion (5.1) und damit die π -Bindungsenergie D_π von 2-Silaisobuten abschätzen⁶³⁾. Die obere Grenze für ΔH^0 ergibt sich aus der Annahme einer Aktivierungsenergie $E_2 > 0$, die untere Grenze aus der Beobachtung, daß innerhalb des Meßfehlers kein Druckanstieg, hervorgerufen durch n_1 , beobachtet wurde, womit sich k_2 und k_5 abschätzen läßt. Der Autor folgert für 2-Silaisobuten $28,4 \text{ kcal/mol} < D_\pi < 46 \text{ kcal/mol}$. Nach Vergleich mit der pyrolytischen Studie am Trimethylsilan¹⁵⁾ gibt R. Walsh für 2-Silapropen die Grenze $D_\pi < 37,8 \text{ kcal/mol}$ an und damit für die π -Bindungsenergie eines Silaalkens $D_\pi = (33,0 \pm 5,3) \text{ kcal/mol}$.

R.A. Jackson schätzt die π -Bindungsenergie zu ca. 28 kcal/mol ⁷⁰⁾, basierend auf der Dissoziationsenergie der zweiatomigen Mole-

küle C_2 , CSi und Si_2 von 144, 104 und 75 kcal/mol. Der Wert für C_2 legt nahe, daß diese Moleküle doppelt gebunden zu verstehen sind.

M.J.S.Dewar gibt aufgrund einer MINDO/3-Rechnung $D_{\pi}(SiC) \sim 40$ kcal/mol an [$D_{\pi}(CC) = 60$ kcal/mol] ⁷¹⁾.

M.D.Curtis publizierte kürzlich EHMO- und CNDO-Rechnungen ⁷²⁾ an den Molekülen Silaäthylen und Disilaäthylen. Der Wert von 9 kcal/mol für die Rotationsbarriere in Silaäthylen erscheint dem Autor nach Vergleich mit dem D_{π} -Wert nach R.Walsh als möglicherweise nicht verläßlich. In der Polarität der Doppelbindung - die CNDO-Methode ergibt ein Dipolmoment von 2,99 D für Silaäthylen - wird der wesentliche Grund für die hohe Reaktivität des Moleküls gesehen. Verhalten gemäß einer Carbanion-Siliconium-Ionenkombination wird erwartet. Nicht nur für die ebene, auch für die um 90° verdrehte Konformation ergibt sich ein Singulett-Grundzustand.

Herrn Dr.J.kroner am hiesigen Institut verdanken wir quantenmechanische Näherungsrechnungen an den Molekülen $H_2C=SiH_2$ und $H_2C=Si(CH_3)_2$. Erstens interessierte die Frage nach der π -Bindungsenergie, zweitens erschien eine Auskunft zum UV-Spektrum der Verbindungen wünschenswert. Da sich aus der vorliegenden Arbeit kein vollständiges UV-Spektrum dieser Verbindungen ergab, wurde auf eine Energieminimisierung verzichtet und mit Standardatomabständen gerechnet. Der Doppelbindungsabstand wurde zu $1,66 \text{ \AA}$ ($r(Si-C) = 1,86 \text{ \AA}$) angenommen. Das CNDO/2-Verfahren nach J.A.Pople ⁷³⁾ ergab einen Energieunterschied zwischen planarer und um 90° verdrehter Konformation von $\Delta E = 9,1$ kcal/mol für $CH_2=SiH_2$ und $\Delta E = 18,8$ kcal/mol für $CH_2=Si(CH_3)_2$. Der erste Wert gleicht dem Ergebnis von Curtis. Der zweite ist im Vergleich zu der Schätzung von Walsh und dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit zu niedrig (Abs. 5.3). Das UV-Spektrum wurde nach dem CNDO/2-CI-Verfahren in der Jaffé-Parametrisierung ⁷⁴⁾ mit γ -Wechselwirkungsintegralen nach K.Ohno ⁷⁵⁾ berechnet (s. Abs. 5.3).

5.2 Silaäthylen

Die Produkte der Photolyse von Silacyclobutan (III/1) wurden durch intermediäres Auftreten von $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$, SiH_2 und eventuell auch eines reaktiven Isomeren von III/1 erklärt (Abs. 3.2.1.4). H_2CSiH_2 , formuliert als Diradikal, wurde bereits von Strausz et al. als relativ stabiles Primärprodukt der Photolyse von Methylsilan erkannt ²²⁾. III/1 würde damit alle in Analogie etwa zum Cyclobutan (Abs. 5.4) zu erwartenden photochemischen Primärprozesse zeigen.

Das Verhältnis der Primärprodukte SiH_2 und $\text{CH}_2=\text{SiH}_2$ ist im System III/1 wesentlich höher als das der methylierten Produkte aus den Verbindungen I/1 und II/1. Selbst die untergeordneten Nebenprodukte im System I/1 (Abs. 3.2.1.2) geben keinen unmittelbaren Hinweis auf intermediäres Auftreten von Dimethylsilylen, es sei denn, die Isomerisierung $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \rightarrow \text{CH}_2=\text{SiH}(\text{CH}_3)$ findet statt. Eine derartige Umlagerung scheint jedoch ungewöhnlich zu sein ⁷⁶⁾ und wurde zumindest für CH_2SiH aus der Photolyse von Methylsilan bei 1470 und 1236 Å (Raumtemperatur) ausgeschlossen ²²⁾.

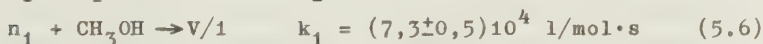
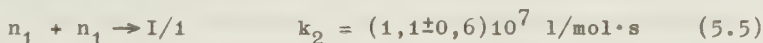
Pyrolyse von 1.1-Dimethylgermacyclobutan liefert das III/2 analoge Einschiebungsprodukt 1.1.2.2-Tetramethyl-1.2-digermacyclopentan, daneben zwar Äthylen, aber kein 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-digermacyclobutan ⁷⁷⁾ (vgl. hierzu ⁷⁸⁾).

Während die Bildungsenthalpie von SiH_2 durch kinetische Messung zu $\Delta H_{298}^0 = 59,2 \text{ kcal/mol}$ bestimmt wurde ⁷⁹⁾, scheint für $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}$ kein Wert vorzuliegen. Dem Gedanken, ob Stabilisierung von SiH_2 oder Destabilisierung von $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ im Vergleich zu den methylsubstituierten Molekülen verantwortlich für das hohe Verhältnis $\text{SiH}_2/\text{CH}_2=\text{SiH}_2$ ist, kann daher nicht weiter nachgegangen werden. Wegen der komplizierten Kinetik des Systems mußte auf eine Auswertung der Extinktion-Zeit-kurven verzichtet werden.

5.3 2-Silaisobuten (n_1)

Nach Abfangprodukten und Reaktionsordnung wird dem Molekül n_1 die Strukturformel 2-Silaisobuten, $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, gegeben. Die bisherige chemische Evidenz für einen Singulettgrundzustand des Moleküls wurde dargelegt (Abs. 5.1, Diels-Alder-Abfangprodukte, kein Toluoleinfluß auf die Geschwindigkeitskonstante, Arrheniusparameter der Pyrolyse).

Akzeptiert man die angenäherte kinetische Interpretation (Abs. 3.3.1.2 u. 4), obwohl die Bestätigung der Geschwindigkeitskonstante für die Dimerisierung k_2 im System II/1 nur grob innerhalb eines Faktors von ca. 10 gelang, so sind die folgenden Werte (Tab. 3.4) in Betracht zu ziehen ($298 \pm 2^\circ\text{K}$, 200 Torr Argon):

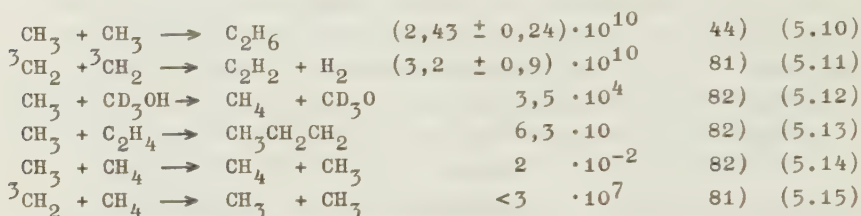
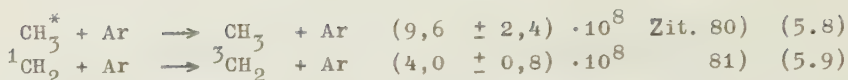


Mit dem von Flowers und Gusel'nikov erhaltenen Verhältnis $k_5/k_2^{1/2}$ (5.4) läßt sich unter der angesichts seiner Fehlerbreite gerechtfertigten Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Frequenzfaktoren $A_5/A_2^{1/2}$ für $298 \pm 2^\circ\text{K}$ angeben



Daß im System I/1 bei Äthylenzusatz kein II/1 entsteht (Abs. 3.2.2.3), wird durch k_5 erklärt. Dem Methanol-Abfangprodukt vergleichbare Mengen an II/1 ließen sich hiernach allenfalls bei einem Verhältnis Äthylen/Methanol von ca. 10^6 erzielen. Produkt V/1 lag jedoch nur um einen Faktor von ca. 100 über der GC-Nachweisgrenze.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von n_1 mit den Konstanten einiger Radikalreaktionen mag nützlich erscheinen (Einheiten $\text{l/mol} \cdot \text{s}$) :



Alle Werte gelten für 298°K, direkt gemessen wurden (5.8) - (5.11) sowie (5.14) und (5.15) (blitzspektroskopisch).

Die Konstanten der Reaktionen (5.8) und (5.9) verdeutlichen, daß die Lebensdauer schwingungs- wie auch elektronisch angeregter Moleküle in Gegenwart von 200 Torr Argon im Bereich von μs liegt. Für größere Moleküle wie n_1 würde man eher geringere Lebensdauer erwarten. Man kann daher davon ausgehen, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , gemessen in Gegenwart von 200 Torr Argon, die Reaktionen des Silaisobuten unter Gleichgewichtsbedingungen beschreiben.

Vergleicht man die Reaktionen von n_1 , (5.5), (5.6) und (5.7), mit denen des Methylradikals (5.10), (5.12) und (5.13), so fällt auf, daß insbesondere die Reaktion $\text{n}_1 + \text{C}_2\text{H}_4$ wie auch die Dimerisierung deutlich langsamer als die Radikalreaktionen sind. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit des Triplettmoleküls (5.11) unterscheidet sich nicht von der Radikalkombination (5.10). Man ist daher geneigt, 2-Silaisobuten als ein Molekül mit Singulettgrundzustand anzusprechen. Diese Auffassung wird zwar nicht durch den Zahlenwert der Konstante k_1 , wohl aber durch das Produkt dieser Reaktion mit Methanol (5.6) bestätigt. Ein Triplettmolekül sollte unter Wasserstoffabstraktion mit Methanol reagieren. Als Folgeprodukt würde man zwar auch V/1, daneben aber Radikalkreuzungsprodukte wie Hexamethyldisilan und eine Zunahme der Polymerisation unter Einbeziehung der Ausgangsverbindung I/1 statt der beobachteten Abnahme erwarten. Alle Anzeichen sprechen für gleiche Arrheniusparameter bei Si- wie bei C-Radikalen ⁷⁰⁾. Die Dimerisierungsgeschwindigkeitskonstante von Trimethylsilylradikalen wurde in Lösung zu $k = 2,2 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ gemessen (298°K),

für die Gasphase zu ca. 10^{10} l/mol·s geschätzt ⁸³⁾.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen (5.5) und (5.6) wurde nicht untersucht. Arrheniusparameter (s. auch Abb. 5.1) lassen sich jedoch durch Vergleich mit den von Flowers und Gusel'nikov angegebenen Gleichungen (5.3) und (5.4) abschätzen. Hin- und Rückreaktion (5.7) sind über die Gleichgewichtskonstante verknüpft, für das Verhältnis der Frequenzfaktoren gilt

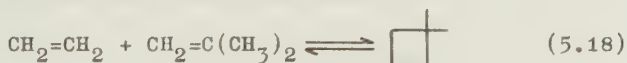
$$A_5/A_{-5} = \exp(\Delta S_5^0/R) \quad (5.16)$$

und entsprechend für die Aktivierungsenergien

$$E_5 - E_{-5} = \Delta H_5^0 \quad (5.17)$$

wobei sich die Wahl des Standardzustandes nach der für die Geschwindigkeitskonstanten benutzten Einheit richtet.

$\lg(A_{-5}/\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 15,6 \pm 0,3$ wird unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der im Intervall 400..460°C bestimmten Arrheniusbeziehung (5.3) entnommen. ΔS_5^0 ist unbekannt, kann aber, wie Walsh vorschlägt ⁶³⁾, gleich der Reaktionsentropie des hypothetischen Gleichgewichts



gesetzt werden, wenn man für n_1 einen Singulettgrundzustand akzeptiert. Nach den Regeln der Additivität von Gruppeninkrementen ⁸⁴⁾ läßt sich ΔS^0 dieser Reaktion bei 300°K zu $\Delta S_5^0 = -34,9 \pm 1,0$ cal/mol/grd (Standardzustand 1 mol/l) abschätzen. Nach (5.16) erhält man damit $\lg(A_5/\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 7,9 \pm 0,5$ und damit aus (5.4) $\lg(A_2/\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 9,2 \pm 1,4$. Für die Aktivierungsenergie E_2 ergibt sich mit A_2 aus (5.5) ein Wert von $E_2 = (3,0 \pm 1,9)$ kcal/mol, entsprechend mit A_5 aus (5.7) $E_5 = (15,9 \pm 3,0)$ kcal/mol. (Zur Kontrolle: $E_5 - 1/2 E_2 = (15,9 \pm 3,0 - 1,5 \pm 0,9) = 14,4 \pm 3,9$ kcal/mol gemäß (5.6)).

Orientiert man sich an der Pyrolyse von t-Butanol ⁸⁵⁾ und veranschlagt eine Erhöhung des Frequenzfaktors um den Faktor ca. 10^2 entsprechend (5.5) und (5.7), so kann man $\lg(A_1/\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8$ annehmen und aus (5.6) $E_1 \approx 4,2$ kcal/mol berechnen.

Kenntnis der Aktivierungsenergien E_5 und E_{-5} erlaubt die Angabe der Reaktionsenthalpie von (5.7) nach (5.17) zu $\Delta H_5^0 = -(62,5-15,9\pm 3,8+0,6)$ kcal/mol = $-47,2\pm 3,8$ kcal/mol (Standardzustand 1 atm). Diese Enthalpieänderung läßt sich, wie von Walsh vorgeschlagen ⁶³⁾, ausdrücken durch

$$\Delta H_5^0 = -D(\text{Si-C}) - D(\text{C-C}) + D_\pi(\text{Si=C}) + D_\pi(\text{C=C}) + E(\text{Ring}) \quad (5.19)$$

Die Bindungsenergien $D(\text{Si-C}) = 76,5$ kcal/mol und $D(\text{C-C}) = 82$ kcal/mol sind bekannt. $D(\text{Si-C})$ wird hier in Übereinstimmung mit Walsh gewählt, M.F.Lappert et al. geben hierfür $74,0$ kcal/mol an ⁸⁶⁾. Die π -Bindungsenergie D_π wird nach N.N.Semenov definiert ⁸⁷⁾ als die Differenz der Dissoziationsenergien eines Moleküls und des korrespondierenden Radikals, für Äthylen ist die π -Bindungsenergie daher als Differenz der C-H-Bindungsenergien von $\text{H-CH}_2\text{CH}_3$ und $\text{H-CH}_2\text{CH}_2\cdot$. Benson gibt den Wert $D_\pi(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 59,5$ kcal/mol ⁸⁴⁾ an. Für alkylsubstituierte Äthylene weicht D_π bis zu 5 kcal/mol von diesem Wert ab, die Differenz ist jedoch geringer als die Unterschiede in den Hydrierungswärmen ⁸⁸⁾. Es sei angemerkt, daß D_π in guter Näherung die Aktivierungsenergie der cis-trans-Isomerisierung wiedergibt. Die Ringspannung von II/1 $E(\text{Ring})$ wurde bisher nicht publiziert. Hier sei der Vorschlag von Walsh übernommen, $E(\text{Ring})$ gleich der Ringspannung im Thiacyclobutan von 19 kcal/mol zu setzen ⁶³⁾, eine Extrapolation der Beobachtung, daß $E(\text{Ring})$ in der Reihe des Periodensystems unabhängig vom Heteroatom ist. Der Vorschlag wird gestützt durch eine unveröffentlichte Beobachtung von Lappert et al. (Bemerkung in ⁸⁹⁾), wonach die Ringspannung in Silacyclobutanen kleiner als in den Kohlenstoffanalogen ist. Dafür sprechen auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an Silacyclobutanen ⁹⁰⁾.

Mit diesen Zahlenwerten

$-47,2\pm 3,8 = -76,5 - 82 + D_\pi(\text{Si=C})/\text{kcal mol}^{-1} + 59,5 + 19$
erhält man als π -Bindungsenergie für 2-Silaisobuten $D_\pi = 32,8\pm 3,8$ kcal/mol.

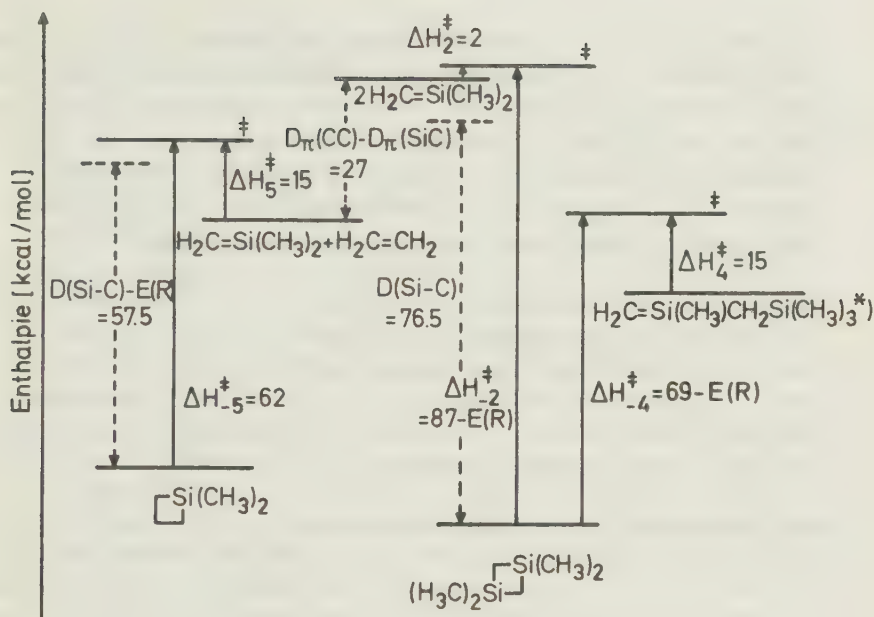


Abb. 5.1 Energieverhältnisse der thermischen Reaktionen im System I/1 und II/1. Erhalten durch Kombination der Geschwindigkeitskonstante k_2 mit den Werten von Flowers und Gusel'nikov. Die Bildungswärmen der stabilen Produkte I/1 und II/1 sind unbekannt und wurden willkürlich in Beziehung gesetzt. Geschätzt sind $\text{E(R}_{\text{II/1}}) = 19 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H_4^\ddagger$ und $\Delta H_{-4}^\ddagger$ (s.Text).

Ungeachtet der Relevanz dieses Wertes (zusätzliche Unsicherheit besteht in der Übernahme der D-Werte) wird in der Übereinstimmung mit den aufgezählten Schätzwerten (Abs. 5.1), insbesondere mit der auf zwei unabhängigen experimentellen Arbeiten beruhenden Schätzung von Walsh ($33,0 \pm 5,3 \text{ kcal/mol}$) eine gewisse Bestätigung der in der vorliegenden Arbeit angewandten kinetischen Interpretation gesehen.

Es mag interessant erscheinen, die π -Bindungsenergie des 2-Silaisobuten mit anderen Systemen zu vergleichen. Für keten erhält man $\text{D}_\pi(\text{C=C}) = 49,5 \text{ kcal/mol}$, basierend auf aus der

Pyrolyse des Acetons resultierenden ΔH_f^0 -Werten entsprechen der Radikale ⁹¹⁾. O'Neal gibt für die Ketogruppierung den Wert $D_{\pi}(C=O) \approx 75$ kcal/mol an ⁸⁸⁾. Für $D_{\pi}(C=S)$ läßt sich basierend auf einer massenspektroskopischen Untersuchung des Thioformaldehyds ⁹²⁾ der Wert ~ 42 kcal/mol abschätzen. Es gilt hiernach näherungsweise $D_{\pi}(C=Si)/D_{\pi}(C=C) = D_{\pi}(C=S)/D_{\pi}(C=O) = 0,56$, eine sicherlich zufällige Übereinstimmung.

In der Schwäche der (Si=C)-Bindung kann nicht der eigentliche Grund für das bisher ausschließlich intermediäre Auftreten von derartigen Verbindungen liegen. $H_2C=S$ hat bei 10^{-2} Torr eine Halbwertslebensdauer von ca. 6 min ⁹³⁾, die durch geeignete Substitution erhöht werden kann. Kinetische Instabilität sollte ausschlaggebend sein.

Als thermische $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Cycloaddition ist die Reaktion verboten. Heterosubstitution lockert allerdings dieses Verbot ⁹⁴⁾. Die π - und π^* -Orbitale sind im wesentlichen von 2p- und 3p-Charakter (Abb. 5.3), Überlappung von HOMO und LUMO ist daher im Übergangszustand von Null verschieden ⁹⁵⁾. Dies begünstigt einen stufenweisen Verlauf der Dimerisierung. Vergleicht man n_1 mit Keten, so könnte man vermuten, daß die Dimerisation auch im Sinne einer antarafacialen Addition verlaufen könnte. Dem Carbonylkohlenstoffatom des Ketens entspricht das Si-Atom, beide Atomgruppierungen sind elektronenarm im Vergleich zur Methylengruppe ⁹⁶⁾. Ob allerdings ein niedrigliegendes, unbesetztes Si-Orbital, eventuell das d_{xy} -Orbital in Abb. 5.3 eine ähnliche Rolle wie das $\pi_{C=O}^*$ -Orbital im Keten ⁹⁷⁾ übernehmen kann, ist eine offene Frage. Die zwischen den Reaktionen von n_1 und Dimethylketen vorhandene Analogie schließt nicht die in Abs. 5.1 zitierten Diels-Alder-Produkte ein.

Aus dem Arrheniusfaktor $\lg A_2 / l \cdot mol^{-1} s^{-1} = 9,2 \pm 1,4$ entsprechend einer schwach negativen Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -(20,4 \pm 6,4)$ cal/mol.grd wird gefolgert, daß für das Molekül n_1 keine Notwendigkeit besteht, den sterisch anspruchsvollen Weg einer konzertierten Dimerisation zu wählen. Für die Dimethylketendimerisierung in Lösung geben R.Huisgen und P.Otto die Aktivierungsparameter $\Delta S^\ddagger = -42$ cal/mol.grd ($\lg A / l \cdot mol^{-1} s^{-1} = 4,3$)

und $\Delta H^\ddagger = 10,8$ kcal/mol an ⁹⁸⁾. Selbst die Tetrafluoräthylendimerisierung - für die Reaktion wird eine diradikalische Zwischenstufe akzeptiert ⁹⁹⁾ - besitzt einen niedrigeren A-Faktor von $\lg A / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 7,4 \pm 0,7$ ¹⁰⁰⁾. Auch aus dem Enthalpieschema (Abb. 5.1) läßt sich ablesen, daß die Reaktion als Stufenprozess möglich sein sollte, ist doch die π -Stabilisierung zweier Moleküle n_1 geringer als die Dissoziationsenergie einer Si-C-Bindung. Die niedrige Aktivierungsenergie $E_2 = (3,0 \pm 1,9)$ kcal/mol entspricht im übrigen der Beschreibung der C=Si-Doppelbindung im Sinne einer Carbanion-Siliconium-Ionenkombination, wie sie Curtis gibt (s. Abs. 5.1).

Sinngemäße Anwendung der Argumente auf die Reaktion (5.7) $n_1 + \text{C}_2\text{H}_4$ erklärt, daß der Arrheniusfaktor sinkt, $\lg A_5 / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 7,9 \pm 0,5$, und die Aktivierungsenergie steigt, $E_5 = (15,9 \pm 3,0)$ kcal/mol.

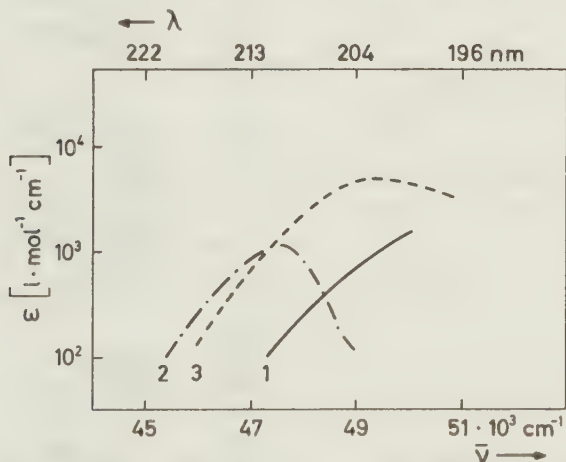


Abb. 5.2 UV-Spektren von n_1 (1), n_2 bzw. n_2' (2) und I/1 (3 und Abb. 2.1) Extrapolation der Extinktionskoeffizienten nach Tab. 3.4

Zum UV-Spektrum des 2-Silaisobutens ergeben sich nur qualitative Anhaltspunkte. Aufgrund der experimentellen Bedingungen wurde die kinetische Analyse nur bei den Wellenlängen größter zeitlicher Extinktionsänderung vorgenommen. Mit den

daraus erhaltenen dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon(2040 \text{ \AA}) = (710 \pm 30) \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ und $\epsilon(2110 \text{ \AA}) = (255 \pm 15) \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ für n_1 (Tab. 3.4) läßt sich der Anstieg der Absorption (1) in Abb. 5.2 abschätzen. Auch bei verbesserter Meßgenauigkeit und Erweiterung der Messung über $1950 \text{ \AA}$ hinaus (Evakuierung des Strahlengangs) wäre es schwierig, das Vakuum-UV-Spektrum mit der angewandten Analyse zu erfassen, da die Absorption der Methanolprodukte zu berücksichtigen wäre.

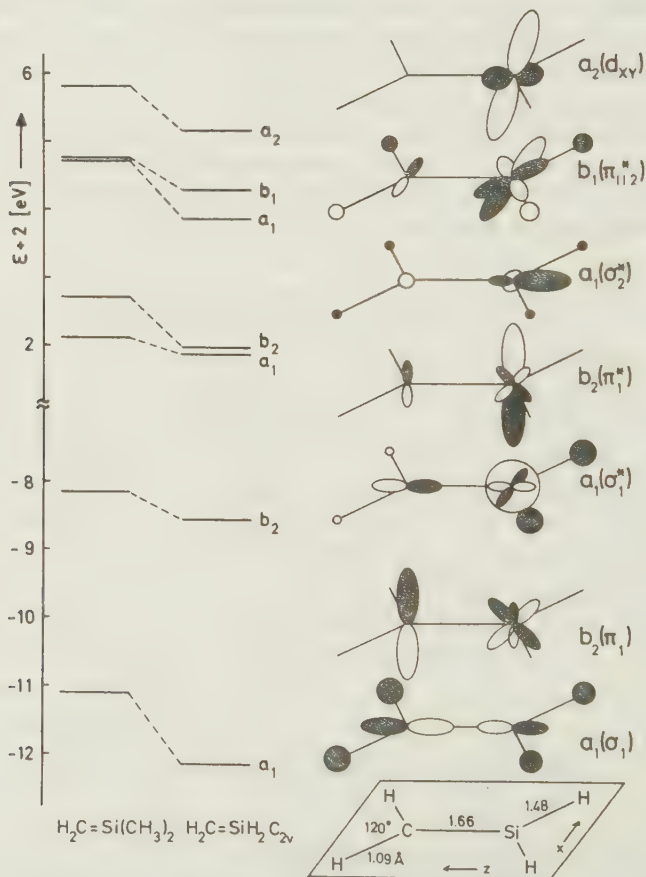


Abb. 5.3 CNDO/2-Eigenwerte und Orbitaldiagramme der obersten besetzten und unteren unbesetzten Orbitale von $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$

(Abb. 5.4) herzustellen. Auffällig ist, daß nach der Rechnung der $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang bei 267 nm auftreten sollte. Würde man die relative Oszillatorstärke nach der Näherung $f \approx 4,3 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta \bar{\nu}^{101}$ ($\Delta \bar{\nu} \approx 5000/\text{cm}$) umrechnen, müßte der Extinktionskoeffizient bei 3500 l/mol cm liegen (vgl. 102) UV-Spektrum des Isobutens $\bar{\nu}_{\max} = 53100/\text{cm}$; $\epsilon_{\max} = 14000$ l/mol cm; $f = 0,39$). Dem $\pi_1 \rightarrow \sigma_1^*$ -Übergang, dessen CNDO/2-CI-Oszillatorstärke gleich der des $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ -Übergangs ist, sind die "mystery bands" bei den Alkenen vergleichbar. Nach M.B.Robin handelt es sich hierbei ebenfalls um $\pi \rightarrow \text{CH}^*$ -Übergänge, die $\epsilon_{\max}$ -Werte von 400..1000 l/mol cm aufweisen 103). Absorptionsbanden der Silaäthylene im Spektralbereich 220..300 nm mit $\epsilon_{\max} \leq 500$ l/mol cm können nach den vorliegenden Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Ob es sich bei der um 210 nm einsetzenden Absorption von n_1 (Abb. 5.2) um den $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ bzw. den $\pi_1 \rightarrow \sigma_1^*$ oder einen der schwachen folgenden Übergänge (Abb. 5.4) handelt, könnte erst bei Kenntnis des Vakuum-UV-Spektrums entschieden werden. Erfahrungsgemäß sind beim CNDO/2-CI-Verfahren bei kleinen, offenkettigen Systemen Abweichungen bis zu 5000/cm vom Experiment möglich 74). Die Frage, mit welcher Empfindlichkeit der willkürlich gewählte C=Si-Abstand in das Rechenergebnis eingeht, ist offen, da keine Variationen der Abstände durchgeführt wurden.

5.4 Höher substituierte Silaäthylene

Ausgangsprodukt der vorliegenden Arbeit war die Annahme, daß analog zur thermischen und photochemischen Fragmentierung von Cyclobutan in zwei Moleküle Äthylen, Silacyclobutane aufgrund ihres sauberen thermischen Zerfalls auch photochemisch Silaäthylen in hoher Quantenausbeute liefern sollten. Die Experimente zeigten allerdings, daß neben der Fragmentierung Isomerisierung der Silacyclobutane stattfindet. Es seien einige Beobachtungen an ähnlichen Systemen aufgezählt, die diesem zweiten Reaktionsweg Plausibilität verleihen.

Pyrolyse von Cyclobutan bzw. alkylsubstituierten Cyclobutanen führt ausschließlich unter Fragmentierung zu den entsprechenden

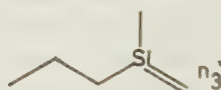
Alkenen bzw. zurück zum cis-trans-isomerisierten Cyclobutan¹⁹⁾. J.A.Berson und Mitarbeiter beobachteten, daß das Verhältnis $k(\text{Dissoziation})/k(\text{Isomerisierung})$ durch die thermodynamische Stabilität der entstehenden Olefine beeinflußt wird¹⁰⁴⁾, d.h. je instabiler die möglichen Olefine, desto günstiger wird ein konkurrierender Reaktionsweg, in diesem Fall die Isomerisierung bzw. Racemisierung. Die gleichen Autoren beobachteten zwei Nebenprodukte, eventuell resultierend durch H-Verschiebung¹⁰⁴⁾. Photolyse alkylsubstituierter Cyclobutane scheint bisher nicht durchgeführt worden zu sein. Vakuum-UV-Photolyse von Cyclobutan bei 1470 und 1236 Å und Raumtemperatur wird erklärt durch PrimärfrAGMENTIERUNG in 2 Moleküle Äthylen, daneben findet in geringerem Ausmaß CH_2 -Eliminierung statt²¹⁾. Insbesondere gibt es keine Anhaltspunkte für intermediäres Auftreten von Butenen. Photolyse von festem Cyclopentan (77°K) jedoch führt u.a. zum Isomerisierungsprodukt 1-Penten, in der Gasphase bei 300°K kann es nur an den Folgeprodukten erkannt werden¹⁰⁵⁾.

Für die Pyrolyse von Cyclobutan wird allgemein eine diradikalische Zwischenstufe akzeptiert, Ausloos et al. nehmen dies auch für die Photolyse an²¹⁾. Unter dem Aspekt dieser Fragestellung wurde von P.Autard die Photolyse von Phenylcyclobutan bei 2537 Å in der Gasphase untersucht¹⁰⁶⁾. Die Frage, konzertiert oder nicht konzertiert, konnte nicht beantwortet werden. Interessant im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist jedoch besonders die Beobachtung, daß neben den Hauptprodukten Styrol und Äthylen ($\Phi=0,43$) auch cis- (0,018) und trans-1.2-Methylphenylcyclopropan (0,023) entstehen.

Zum Vergleich sei ferner das photochemische Verhalten von zyklischen Ketonen herangezogen. Gasphasenphotolyse von Cyclobutanon bei 3130 Å liefert neben Keten und Äthylen ($\Phi=0,51$) und Propen sowie Kohlenmonoxyd (0,35) auch etwas 3-Butenal (0,004)¹⁰⁷⁾. R.Srinivasan favorisierte für die Isomerisierung einen konzertierten Mechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand¹⁰⁸⁾. Neuerdings ist anerkannt, daß die Isomerisierungsprodukte zyklischer Ketone wie Aldehyde und ketene, sowie die Rekombination als Folgeprodukte eines durch α -Spaltung entstandenen Diradikals anzusehen sind¹⁰⁹⁾. Insbe-

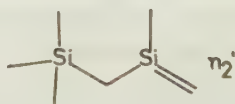
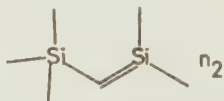
sondere gelang es, bei -78°C in flüssigem Butadien das 1.4-Diradikal des Cyclobutanons mit Butadien abzufangen¹¹⁰⁾.

Betrachtet man die photochemisch erzeugten Produkte im System II/1 (Abs. 3.2.1.3) auf diesem Hintergrund, so ist es nicht erstaunlich, daß neben n_1 als Hauptprodukt zwei stabile Isomerisierungsprodukte auftreten (Schema 3.5 und 4.1, Tab. 3.2 und 3.3). Ähnliche Isomerisierung wurde auch bei der Pyrolyse beobachtet⁶⁵⁾ (Abs. 5.1). Bereits für Verbindung II/5 muß jedoch ein reaktives Isomeres angenommen werden. Ebenso erfordert die Extinktionsmessung (Abs. 3.3.2) neben n_1 mindestens ein weiteres instabiles Isomeres. Daß es sich bei II/5 um das Abfangprodukt eines 1-Silatetramethylen-Diradikals (n_3^*) handelt, wurde aufgrund des Massenspektrums ausgeschlossen. Zwischen den Isomeren 2-Methyl-2-silapenten-2 (n_3) und 2-Methyl-2-silapenten-1 (n_3') konnte nicht



unterschieden werden (Abs. 3.2.1.3). Auch wenn in Schema 3.5 ein intermediäres Diradikal (n_3^*) formuliert wurde, so ist doch die konzertierte Isomerisierung nicht auszuschließen. Die Bildung von n_3^* wäre allerdings über n_3^* in einem sechsgliedrigen Übergangszustand leicht zu verstehen.

Es ist billig, daß bei Photolyse von I/1 ebenfalls mindestens ein Isomeres der Verbindung I/1 entsteht, ist doch hier die photochemische Retro-[2+2]-Addition ungünstiger als bei II/1 (Abs. 3.2.1.2, Schema 3.1 u. 4.1). Aufgrund der zeitlichen Extinktionsänderung (Abs. 3.3.1.2) und dem Vergleich mit der Produktanalyse wurde gefolgert, daß die Moleküle 2.4.4-Trimethyl-2.4-disilapenten-2 (n_2) oder 2.4.4-Trimethyl-2.4-disilapenten-1 (n_2')



verantwortlich für die beobachtete Rückbildung der Ausgangs-

verbindung nach 1. Ordnung sind. In 200 Torr Argon bei 300°K betragen die Quantenausbeuten $\varphi(n_1) = 0,50 \pm 0,07$ und $\varphi(n_2 \text{ od. } n_2') \approx 0,14$ (Tab. 3.4). Die folgenden Geschwindigkeitskonstanten unter den gleichen Bedingungen wurden ermittelt (Tab. 3.4):

$$n_2(n_2') \rightarrow I/1 \quad k_4 = (2,0 \pm 0,6) s^{-1} \quad (5.20)$$

$$n_2(n_2') + CH_3OH \rightarrow V/2 \quad k_3 \approx 4,3 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot s \quad (5.21)$$

Aufgrund der geschätzten Quantenausbeute $\varphi(I/13) \approx 0,0012$ für das Dimerisationsprodukt I/13 von $n_2(n_2')$ läßt sich die Konstante der folgenden Parallelreaktion angeben zu

$$n_2(n_2') + n_2(n_2') \rightarrow I/13 \quad k_6 \approx 10^5 \text{ l/mol} \cdot s \quad (5.22)$$

Die Zahlenwerte verdeutlichen, daß die alternative Zuordnung dieser Konstanten zu dem 1,3-Disilatetramethylen-Diradikal (n_2^* , Schema 3.1b) kaum möglich ist. Diese Formulierung der reaktiven Spezies $Si_2C_6H_{16}$ als Diradikal wird von G.Fritz et al. bevorzugt ¹³⁾ (Abs. 5.1). Man könnte allerdings auch für n_2^* eine gewisse über die eines Tetramethylen-Diradikals hinausgehende Stabilisierung vermuten, z.B. 3,4(d-p)-Wechselwirkung am endständigen Kohlenstoff. (Für Radikale des Typs CH_2SiR_3 wird in dem Ausbleiben der exothermen Umlagerungsreaktion zum Silylradikal eine Folge der (p-d)-Stabilisierung gesehen ¹¹¹⁾). Dagegen spricht jedoch die Kombinationsgeschwindigkeitskonstante des Radikals $[(CH_3)_3Si]_2CH$ von $k = 10^{8,3 \pm 0,5} \text{ l/mol} \cdot s$ bei 300°K ¹¹²⁾, die trotz größerer sterischer Hinderung wesentlich größer als k_6 ist.

S.W.Benson et al. haben als Aktivierungsparameter für die Zyklisierung von Tetramethylen-Diradikalen Werte um $\lg A/s^{-1} = 12$ und $E = 7 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt ¹¹³⁾. Das entspricht einer wesentlich größeren Konstante 1. Ordnung von $k \approx 10^7 s^{-1}$ bei 300°K als k_4 . Diese Aktivierungsenergien wurden als etwas zu hoch bezeichnet ^{114,115)}. Nachweis eines dem Tetramethylen verwandten Diradikals durch Abfangversuche oder auf spektroskopischem Wege scheint selten gelungen zu sein, eine Tatsache, die ihre äußerst geringe Lebensdauer widerspiegelt.

Der Fall des $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ -Radikals wurde zitiert (s.o.), über den ESR-spektroskopischen Nachweis des 1-Thiatetramethylen-Diradikals aus der Photolyse des 1-Thiacyclobutans bei 77°K berichten D.P.Strausz et al ¹¹⁶).

Vollends entkräftet wird die Möglichkeit, die Konstanten k_4 , k_3 und k_6 dem Diradikal n_2^* zuzusprechen, durch das eindeutig gesicherte Ausbleiben des Produktes V/2 der Reaktion (5.21) im System II/1 + CH_3OH (Abs. 3.2.2.4, Schema 4.1). Denn auch in diesem System sollte wegen $2n_1 \rightarrow n_2^* \rightarrow \text{I}/1$ das Diradikal entstehen. Ebenso wenig gelingt die Abfangreaktion $\text{C}_2\text{H}_4 + n_2$ im System I/1.

Die Bildung von n_2^* ist demnach zwar möglich, falls eine α -Spaltung wie in Cyclobutanon photochemischer Primärprozess ist, seine Abreaktion (Rekombination, Fragmentierung und Isomerisierung) sollte sich aber vor der Zeitskala dieses Experiments ($< 10 \mu\text{s}$) abspielen.

Wesentlich wahrscheinlicher erscheint es, die Reaktionen (5.20), (5.21) und (5.22) als die der Disilapentene n_2 und/oder n_2' zu betrachten. Denn k_3 ist um den Faktor ~ 20 und k_6 um den Faktor ~ 100 geringer als die entsprechende Reaktionskonstante für n_1 (k_1 bzw. k_2). Wenn man diese Abnahme allein auf das Konto der Aktivierungsenergie schreibt, entspricht sie einer Erhöhung um $1,8 \text{ kcal/mol}$ auf $E_3 \approx 6 \text{ kcal/mol}$ und um $2,7 \text{ kcal/mol}$ auf $E_6 \approx 5,7 \text{ kcal/mol}$. Sie ließe sich durch polare oder sterische Begünstigung von $n_2(n_2')$ im Vergleich zu n_1 erklären.

Einziges Abfangprodukt mit Methanol ist V/2 (neben V/1). Häufigstes Nebenprodukt zweiten Grades ist das [2+2]-Additionsprodukt I/9 von n_2' und n_1 , (Tab. 3.1, Schema 3.1), dessen Zuordnung aufgrund des Massenspektrums diskutiert wurde. I/11 läßt sich, allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit, als [2+2]-Produkt von n_2 und n_1 verstehen. Hauptprodukt (Tab. 3.1) der Reaktion von n_1 mit $n_2(n_2')$ ist jedoch der Sechsring I/2 (s.u.).

Die Bildung von n_{2-} und besonders von n_2' läßt sich zwanglos

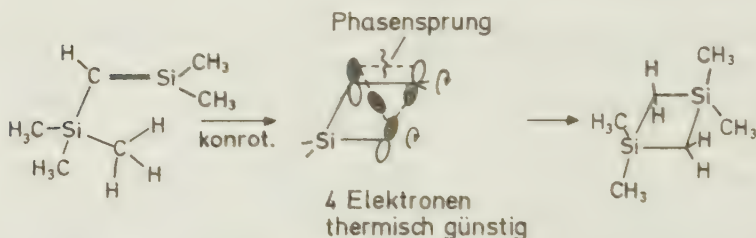
durch interne Radikalabstraktion im primären Diradikal (vier bzw. sechsgliedriger Übergangszustand) in Analogie zu den oben erwähnten Reaktionen, besonders denen der Cycloalkanone, verstehen (Schema 3.1b). Auch konzertiert ist die photochemische Bildung unter disrotatorischer Ringöffnung und 1,3-H-Wanderung zu n_2 bzw. 1,3- CH_3 -Wanderung zu n_2' erlaubt. Im Sinne von Woodward und Hoffmann wäre dies die Rückreaktion eines photochemischen $[\pi^2_s + \sigma^2_s]$ -Prozesses. Interessant ist, daß es sich bei der anfangs (Abs. 5.1) zitierten photochemischen Erzeugung von 1.1-Diphenylsilaäthylen aus Methylpentaphenyldisilan um genau den gleichen Prozeß interner 1,3-H-Wanderung unter Bindungsöffnung und Ausbildung der Doppelbindung handelt ⁶⁸⁾.

Für die thermische Rückreaktion von $n_2(n_2')$ zur Ausgangsverbindung I/1 sollte die 1,3-H bzw. 1,3- CH_3 - oder 1,5-H-Wanderung geschwindigkeitsbestimmend sein. Auch im Falle eines konzertierten (Schema 5.1) Verlaufs wären die Aktivierungsparameter eines solchen Prozesses obere Richtwerte. G.D.Mendenhall und K.U.Ingold haben das äußerst langlebige (einige Tage bei 25°C) Radikal $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{C}$ erzeugt und festgestellt, daß es bei 50..90°C nach erster Ordnung mit $\lg k/s^{-1} = 12,3-24,1 \text{ kcal/mol}/2,303RT$ abreagiert ¹¹²⁾. Für $(\text{CH}_3)_3\text{CCHC}(\text{CH}_3)_3$ finden sie $\lg k/s^{-1} = 12,0-18,9 \text{ kcal/mol}/2,303RT$ (10..65°C). Die Autoren folgern, daß intramolekulare Alkylwanderungen geschwindigkeitsbestimmend für die Abreaktion dieser sterisch abgeschirmten Radikale sind. Nimmt man $\lg A_4/s^{-1} = 12$ als Frequenzfaktor der Reaktion (5.20) an ($\lg A$ der hypothetischen Reaktion Propen $\rightarrow$ Cyclopropan läßt sich zu $\lg A/s^{-1} = 13$ abschätzen), so folgt als Aktivierungsenergie der Isomerisierung $E_4 = 16 \text{ kcal/mol}$, ein Wert also, der durchaus vergleichbar mit den genannten ist.

Auch wenn Isomerisierung eines Alkens zur zyklischen Verbindung in der Chemie der C-analogen Verbindungen bei Raumtemperatur und "normalen" Bindungswinkeln wohl generell auszuscheiden ist (photochemisch ist dies allerdings möglich, Woodward und Hoffmann zitieren ¹¹⁷⁾ das Beispiel 1,3-Diphenylpropen $\rightarrow$ 1,2-Diphenylcyclopropan ¹¹⁸⁾, so seien die folgenden

Faktoren aufgezählt, die diese Reaktion in einem System wie $n_2(n_2')$ vergleichsweise erleichtern:

Die Reaktion ist exotherm wegen der geringen (Si-C)- π -Bindungsstärke und der bei Silacycloalkanen verringerten Ringspannung. - Das Argument verringerter Ringspannung zählt auch für den Übergangszustand. - Die Si-C-Doppelbindung dürfte stark polar sein. Das Proton einer (Si-CH₃)-Funktion ist starker acid. Für $n_2(n_2')$ ist die Reaktion bei konrotatorischem Ringschluß als $[\pi_a^2 + \sigma_s^2]$ -Prozeß oder nach Dewar als 4-Elektronenprozeß mit einem Phasensprung (antiaromatischer Übergangszustand) thermisch günstig.

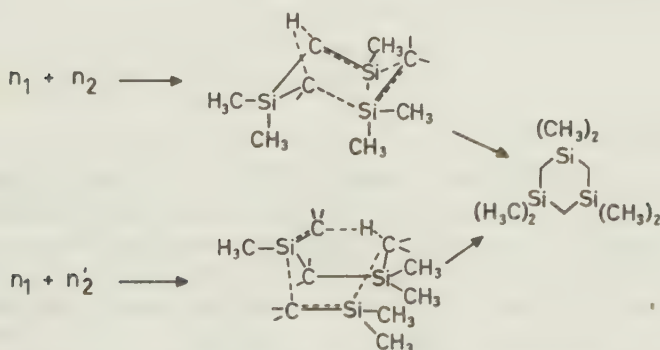


Schema 5.1 Möglicher Übergangszustand der Isomerisierung von n_2' bei H-Wanderung

Nimmt man für n_1 und $n_2(n_2')$ gleiche π -Bindungsenergie an, so läßt sich n_2 in das Enthalpieschema (Abb. 5.1) eintragen. Die Aktivierungsenergie E_{-4} der Gegenreaktion zu (5.20) läßt sich bei Kenntnis von $E(\text{Ring})$ entnehmen. Hinsichtlich Isomerisierung ist danach I/1 ebenso stabil wie II/1 hinsichtlich Fragmentierung. Die Ergebnisse der Pyrolyse von I/1 (G.Fritz et al., s.a. Abs. 5.1) lassen sich soweit bekannt, mit dem Schema vereinbaren. Der Beweis, daß sich $n_2(n_2')$ auch thermisch bilden, steht allerdings aus. Daß entsprechende Isomerisierung unter 1.3-Verschiebung nach Elektronenstoßanregung wahrscheinlich ist, wurde anhand MS I/1 und I/2 (Schema 3.2 u. 3.3) gezeigt.

Es bleibt der Beobachtung Rechnung zu tragen, daß das $[2+2]$ -Produkt der Reaktion $n_1 + n_2(n_2')$ nur Nebenprodukt, Hauptprodukt aber der Sechsring I/2 (formal $[2+4]$ -Addukt) ist. Für

das Silaäthylen n_1 (Abs. 5.3) wurde bereits aufgrund des Arrheniusfaktors gefolgert, daß die Dimerisierung als Stufenprozeß über das Diradikal (Zwitterion) n_2^* verläuft. Nimmt man ein entsprechendes Diradikal oder Zwitterion für die Reaktion $n_1 + n_2(n_2')$ an und bedenkt, daß wegen der im Vergleich zur (Si-C)-Bindungsenergie niedrigen π -Bindungsenergie zweier (Si-C)-Doppelbindungen bereits die Bildung dieses Zwischenproduktes eine exotherme Reaktion ist, so erscheint es wahrscheinlich, daß dem Zwischenprodukt genügend Zeit und Energie zur Verfügung steht, unter 1.5- bzw. 1.3-H-Verschiebung zur thermodynamisch günstigeren Verbindung I/2 abzureagieren. Konzertierter Reaktionsablauf ist allerdings auch hier denkbar. Die Übergangszustände, nicht konzertiert oder konzertiert, ließen sich, wie im Schema 5.2 gezeigt, formulieren.



Schema 5.2 Sechsgliedrige Übergangszustände zur Demonstration der Bildung von I/2

Die Frage, welches Isomere, n_1 oder n_2' , überwiegt, konnte wegen der Beschränkung in der Wahl der Abfangreaktionen nicht beantwortet werden. Thermodynamisch betrachtet, erscheinen beide möglich, die C-analogen substituierten Pentene unterscheiden sich in der Bildungsenthalpie kaum. Wahrscheinlich entstehen beide in druckabhängiger Quantenausbeute (Abs. 3.3.1.2.4).

Dem aufgrund der Bestimmung zweier Extinktionskoeffizienten geschätzten UV-Spektrum (Abb. 5.2) von $n_2(n_2')$ ist keine wesent-

liche Information zu entnehmen. Der Charakter des Spektrums, eine langwellig gegenüber n_1 verschobene Bande, erscheint nicht unwahrscheinlich, man könnte sie als Ausdruck einer ($d-\pi^*$)-Wechselwirkung, hervorgerufen durch das zweite Si-Atom in n_2 verstehen.

Es erscheint wünschenswert, die hier vorgebrachte Evidenz für die Isomerisierung durch weitere experimentelle Befunde zu sichern. Dabei ist zu beachten, daß diese Reaktionsmöglichkeit unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit nur wegen der geringen Konzentration an n_2 (n_2') von $\sim 10^{-7}$ mol/l dominiert.

Der Möglichkeit der Isomerisierung wird man beim Versuch, hochsubstituierte, hinsichtlich bimolekularer Reaktion stabilisierte Silaäthylene in Substanz zu fassen, Rechnung tragen müssen.

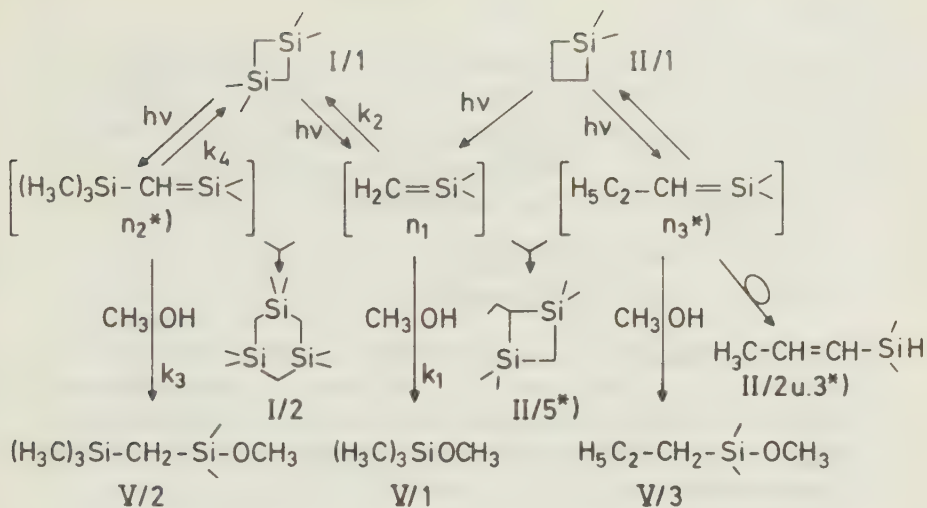
6. Zusammenfassung

Sila- und 1,3-Disila-cyclobutane liefern bei der Blitzphotolyse Silaäthylene. Dies wurde aus der Endproduktzusammensetzung und der zeitlichen Extinktionsänderung geschlossen.

1.1-Dimethylsilacyclobutan II/1 ergibt in hoher Ausbeute

1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disilacyclobutan I/1 ($\Phi = 0,225$ bei 100 Torr Argon), das Dimerisierungsprodukt von 2-Silaisobuten n_1 (vgl. Schema, Erläuterung dazu S.103). Daneben finden sich drei Produkte geringerer Konzentration ($\Phi \approx 0,02$; 0,01; 0,005), die durch Umlagerung der Ausgangsverbindung entstehen, das häufigste (II/5) bildet sich aus einem reaktiven Isomeren von II/1 und n_1 .

I/1 liefert bei der Blitzphotolyse 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-1.3.5-trisilacyclohexan I/2 ($\Phi = 0,06 \pm 0,01$, 400 Torr Argon), das aus n_1 und einem reaktiven Isomeren von I/1, n_2 oder n_2' , entsteht. In diesem System wurden die Produkte untergeordneter Quantenausbeute ($\Phi \approx 0,0003$) untersucht, sie geben u.a. Aufschluß über die Struktur von n_2 und n_2' .



Silacyclobutan III/1 ergibt bei der Photolyse 1.2-Disilacyclopentan und ein Produkt, das entweder als Dimeres des Silaäthylens oder als Produkt eines reaktiven Isomeren von III/1 und Silaäthylen verstanden werden muß. Hier entsteht gleichzeitig Silylen als Zwischenprodukt.

Sowohl im System I/1 wie auch im System II/1 wurde in methanolabhängiger Quantenausbeute das Abfangprodukt von n_1 , Trimethylmethoxysilan, V/1 erhalten, in beiden Fällen zusätzlich das Abfangprodukt (V/2 bzw. V/3) eines reaktiven Isomeren der Ausgangsverbindung mit einer um den Faktor ~ 10 geringeren Quantenausbeute.

Das Absorptionsspektrum nach der Blitzphotolyse der drei Verbindungen wurde mit kurzen Zeitverzögerungen untersucht. Absorptionen der Silaäthylene wurden bei Wellenlängen $< 2200 \text{ \AA}$ gefunden. Im Fall der Verbindung I/1 wurde hier die Überlagerung des Spektrums der Ausgangsverbindung I/1, der Zwischenprodukte und des Rekombinationsprodukts I/1 gemessen. Im Fall der Verbindung II/1 ist die Absorption der Ausgangsverbindung in diesem Wellenlängenbereich schwach.

Mit Hilfe eines kinetischen Modells - es muß die Abreaktion zweier reaktiver Teilchen n_1 und n_2 berücksichtigen - gelang die quantitative Beschreibung der Extinktionsmessungen am

System I/1 bei hohen CH_3OH -Drucken. Die Größenordnung der ermittelten Konstanten ließ sich am System II/1 bestätigen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisation und Methanoladdition von n_1 betragen nach den Messungen am System I/1 bei Raumtemperatur in Inertgasüberschuß

$$k_2(\text{Dim}) = (1,1 \pm 0,6) 10^7 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

$$k_1(\text{Me}) = (7,3 \pm 0,5) 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

Durch Kombination der Werte mit den Untersuchungen von Flowers und Gusel'nikov¹⁷⁾ lassen sich die Konstante der Äthylenaddition $k_5(\text{Äth})$, die Aktivierungsenergien und die Frequenzfaktoren von $k_2(\text{Dim})$ und $k_5(\text{Äth})$ angeben. Die π -Bindungsenergie von n_1

$$D_{\pi}(\text{Si}=\text{C}) = (32,8 \pm 3,8) \text{ kcal/mol}$$

stimmt mit Schätzwerten^{63,70,71)} überein.

Die Geschwindigkeitskonstanten des reaktiven Isomeren von I/1 - wahrscheinlich sind es Mittelwerte der Konstanten zweier Isomere - lassen sich angeben zu

$$k_4(\text{Isom}) = (2,0 \pm 0,6) \text{ s}^{-1}$$

$$k_6(\text{Dim}) \approx 10^5 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

$$k_3(\text{Me}) \approx 4,3 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

und führen zusammen mit der Produktanalyse zu den Strukturvorschlägen 2.4.4-Trimethyl-2.4-disila-1-penten (n_2') und 2.4.4-Trimethyl-2.4-disila-2-penten (n_2).

Nach diesem Ergebnis reagiert ein niedrig substituiertes Sila-äthylen wie 2-Silaisobuten um einen Faktor von $\sim 10^3$ langsamer als das typische Radikal CH_3 . Die Reaktivität läßt sich durch Substitution verringern. Einer gegen Dimerisierung stabilisierten Verbindung mit Si-C-Doppelbindung steht jedoch ähnlich hochsubstituierten Radikalen der Reaktionsweg der Isomerisierung offen.

Literaturverzeichnis

- 1) W.Schlenk und J.Renning, Ann. 394,221(1912).
- 2) F.S.Kipping, J.Chem.Soc. 1927,104.
- 3) C.J.Attridge, Organometal.Chem.Rev.A 5,323(1970).
- 4) M.Weidenbruch, Vortrag, Chemiedozententagung Heidelberg 1972; vgl.Nachr.Chem.Techn. 20,165(1972).
- 5) G.Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton 1950.
- 6) J.F.Ogilvie und S.Cradock, Chem.Comm. 1966,364.
- 7) K.S.Pitzer, J.Am.Chem.Soc. 70,2140(1948).
- 8) R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc. 72,4493(1950).
- 9) R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc. 77,884(1955).
- 10) G.Fritz, J.Grobe und D.Kummer, Advan.Inorg.Chem.Radiochem. 7,349(1965).
- 11) G.Fritz,Chemiker-Zeitg. 97,111(1973).
- 12) G.Fritz und J.Grobe, Z.Anorg.Allg.Chem. 315,157(1962).
- 13) G.Fritz und N.Götz, Z.Anorg.Allg.Chem. 375,171(1970).
- 14) R.P.Clifford, B.G.Gowenlock, C.A.F.Johnson und J.Stevenson, J.Organometall.Chem. 34,53(1972).
- 15) I.M.T.Davidson und C.A.Lambert, J.Chem.Soc.(D) 1969,1276; J.Chem.Soc.(A) 1971,882
- 16) J.Laane, J.Am.Chem.Soc. 89,1144(1967).
- 17) M.C.Flowers und L.E.Gusel'nikov, J.Chem.Soc.(B) 1968,419.
- 18) T.J.Barton und C.L.McIntosh, J.C.S.Chem.Comm. 1972,861.
- 19) K.J.Laidler und L.F.Loucks in "Chemical Kinetics", Hrsg. C.H.Bamford und C.F.H.Tipper, Elsevier, Amsterdam 1972, Bd.5, S.17.
- 20) A.Cornu und R.Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden, London 1966, S.16C.
- 21) R.D.Doecker und P.Ausloos, J.Chem.Phys. 43,3814(1965).
- 22) K.Obi, A.Clement, H.E.Gunning und O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 91,1622(1969).
- 23) D.Seyferth, R.Damrauer, S.B.Andrews und S.S.Washburne, J.Am.Chem.Soc. 92,3709(1971).
- 24) G.Fritz, W.Kemmerling, G.Sonntag, H.J.Becher, E.A.V.Ebsworth und J.Grobe, Z.Anorg.Allg.Chem. 321,10(1963).
- 25) W.A.Kriner, J.Org.Chem. 29,1601(1964).
- 26) R.H.Kriebel und I.R.Elliott, J.Am.Chem.Soc. 67,1810(1945).
- 27) H.D.Kaesche und F.G.A.Stone, J.Chem.Soc. 1957,1433.
- 28) R.Renaud und L.C.Leitch, Can.J.Chem. 32,545(1954).
- 29) Y.Harada, J.N.Murrell und H.H.Sheena, Chem.Phys.Letters 1,595(1968); A.G.Alexander, O.P.Strausz, R.Pottier und G.P.Semeluk, Chem.Phys.Letters 13,608(1972).

- 30) V.A.Petukhov, V.I.Zav'yaloV und V.N.Vdovin, Khim. Geterotsikl.Soeidin. (1968)164.
- 31) C.G.Pitt, M.S.Habercom, M.M.BurseY und P.F.Rogerson, J.Organometal.Chem. 15,359(1968).
- 32) H.kaiser, Dissertation, Universität München 1970.
- 33) H.Seidl, Dissertation, Universität München 1968, S.16.; A.A.Iverson, B.R.Russel und P.R.Jones, Chem.Phys.Letters 17,98(1972).
- 34) L.C.Jones,Jr., und L.W.Taylor Anal.Chem. 27,228(1955).
- 35) K.H.Welge, J.Wanner, F.Stuhl und A.Heinrichs, Rev.Sci. Instrum. 38,1728(1967).
- 36) J.Wanner, Dissertation, Universität München 1972.
- 37) P.Gensel, Diplomarbeit, Universität München 1969.
- 38) P.Gensel, K.L.Kompa, J.Wanner, Chem.Phys.Letters 7,583(1970).
- 39) W.R.Garton, J.Sci.Instrum. 36,11(1959).
- 40) J.Wanner, Diplomarbeit, Universität Bonn 1968.
- 41) I.Dubois, G.Herzberg und R.D.Verma, J.Chem.Phys. 47,4262 (1967).
- 42) I.Dubois, Can.J.Phys. 46,2485(1968).
- 43) G.Herzberg, Proc.Roy.Soc.(London) A 262,291(1961).
- 44) H.E.Van Den Bergh, A.B.Callear und R.J.Norstrom, Chem.Phys.Letters 4,101(1969).
- 45) K.G.Das in "Spectroscopy in Inorganic Chemistry", Hrsg. C.N.R.Rao und J.R.Ferraro, Academic Press, New York 1970,S.194.
- 46) H.Kienitz, Massenspektroskopie, Verlag Chemie,Weinheim 1968, S.534.
- 47) R.L.Lambert, Jr., und D.Seyferth, J.Am.Chem.Soc. 94,9246(1972).
- 48) P.S.Skell und E.J.Goldstein, J.Am.Chem.Soc. 86,1442(1964).
- 49) G.Fritz, H.Buhl, J.Grobe, F.Aulinger und W.Reering, Z.Anorg.Allg.Chem. 312,201(1961).
- 50) N.Ya.Chernyak, R.A.Khmel'nitskii, T.V.D'yakova und V.M.Vdovin, Zh.Obs.Khim. 36,89(1966).
- 51) N.Ya.Chernyak, R.A.Khmel'nitskii, T.V.D'yakova, V.M.Vdovin und T.N.Arkipova, Zh.Obs.Khim. 36,99(1966).
- 52) W.Baumeister, Dissertation, Universität München 1971,S.133 und 182.
- 53) P.Schmidt, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen, Universität München 1973, S.20 u. 33.
- 54) V.Yu.Orlov, L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin und R.L.Ushakova, Org.Mass.Spectr. 6,309(1972).
- 55) M.Weidenbruch, Chemiker-Zeitg. 97,355(1973) u.dort zit.Lit..
- 56) J.G.Calvert und J.N.Pitts, Jr., Photochemistry, Wiley New York 1966, S.525 u. 782.
- 57) R.Schindler und M.H.J.Wijnen, Z.Physik.Chem. 34,101(1962).

- 58) A.G.Sharkley, R.A.Friedel und S.H.Langer, Anal.Chem. 375, 171(1962).
- 59) I.N.Bronstein und h.A.Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Zürich 1969, S.526.
- 60) C.G.Pitt, M.M.Bursey und P.F.Rogerson, J.Am.Chem.Soc. 92,519(1970).
- 61) H.S.Johnston. Gas Phase Reaktion Rate Theory, Ronald, New York 1966, S.103 u. 277.
- 62) Z.G.Szabo in Zit.19), 1969, Bd.2, S.1.
- 63) R.Walsh, J.Organometal.Chem. 38,245(1972).
- 64) G.Fritz, F.Diem, H.Köhler, D.Kummer und H.Scheer, Angew.Chem. 82,445(1970); G.Fritz, G.Marquardt und H.Scheer, *ibid.*, 85,587(1973).
- 65) N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov, R.L.Ushakova und V.M.Vdovin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 201,1365(1971) und dort zit.Lit..
- 66) W.J.Bailey und M.S.Kaufmann, Abstr.157th Meet.Am.Chem.Soc. 1969,S.Orgn.57.
- 67) T.J.Barton und E.Kline, J.Organometal.Chem. 42,C21(1972).
- 68) P.Boudjouk, J.R.Roberts, C.M.Golino und L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 94,7926(1972).
- 69) P.Boudjouk und L.H.Sommer, J.C.S.Chem.Comm. 1973,54.
- 70) R.A.Jackson in "Essays on Free-Radikal-Chemistry", Chem.Soc.Spec.Publ. 24,295(1970).
- 71) M.J.S.Dewar, MO-Theory as a Chemical Tool: Mindo/3, Vortrag, Universität München 1973.
- 72) M.D.Curtis, J.Organometal.Chem. 60,63(1973).
- 73) J.A.Pople, D.L.Beveridge und P.A.Dobosh, J.Chem.Phys. 47,2026(1967).
- 74) J.Del Bene und H.H.Jaffé, J.Chem.Phys. 50,1126(1969).
- 75) K.Ohno, Theoret.Chim.Acta 2,219(1964).
- 76) W.H.Atwell und D.R.Weyenberg, Angew.Chem. 81,485(1969).
- 77) N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov, R.L.Ushakova, V.Y.Orlov, O.V.kuz'nim und V.M.Vdovin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 194,1096(1970).
- 78) T.J.Barton, E.A.Kline, P.M.Garvey, J.Am.Chem.Soc. 95,3078 (1973).
- 79) M.Bowrey und J.H.Purnell, Proc.Roy.Soc.(London) A 321, 341(1971).
- 80) A.B.Callear und H.E.Van den Bergh, Chem.Phys.Letters,5 23(1970).
- 81) W.Braun, A.M.Bass und M.Pilling, J.Chem.Phys. 52,5131(1970).
- 82) A.F.Trotman-Dickenson, Adv.Free Radical Chem. 1,1(1965).
- 83) P.T.Frangopol und K.U.Ingold, J.Organometal.Chem. 25,C9(1970).
- 84) S.W.Benson, Thermochemical Kinetics Wiley, New York 1968, S.23 u. 50.
- 85) W.Tsang, J.Chem.Phys. 40,1498(1964).

- 86) M.F.Lappert, J.B.Pedley, J.Simpson und T.R.Spalding, *J.Organometal.Chem.* 29,195(1971).
- 87) N.N.Semenov, Some Problems of Chemical Kinetics and Reaktivty, Pergamon, Oxford 1959, Bd.1, S.59.
- 88) W.H.Richardson und H.E.O'Neal in *Zit.19*), Bd.5, 1972, S.450 u. 553.
- 89) C.S.Cundy, M.F.Lappert, J.B.Pedley, W.Schmidt und B.T. Wilkins, *J.Organometal.Chem.* 51,99(1973).
- 90) R.Damrauer, *Organometal.Chem.Rev.A* 8,67(1972).
- 91) T.Berces in *Zit.19*), Bd.5, 1972, S.262.
- 92) A.Jones und F.P.Lossing, *J.Phys.Chem.* 71,4111(1967).
- 93) D.R.Johnson, F.Y.Powell und W.H.Kirchoff, *J.Mol. Spectrosc.* 39,136(1971).
- 94) R.A.Jackson, *J.Chem.Soc.(B)*, 1970,58.
- 95) R.G.Pearson, *Accounts Chem.Res.* 4,145(1971).
- 96) J.Firl und W.Runge, *Angew.Chem.* 85,671(1973).
- 97) R.B.Woodward und R.Hoffmann, *Angew.Chem.* 81,797(1969).
- 98) R.Huisgen und P.Otto, *J.Am.Chem.Soc.* 90,5342(1968).
- 99) P.D.Bartlett, L.K.Montgomery und B.Seidl, *J.Am.Chem.Soc.* 86,616(1964).
- 100) N.Butler, *J.Am.Chem.Soc.* 84,1393(1962).
- 101) *Zit. 56*), S.172
- 102) J.T.Gary und L.W.Pickett, *J.Chem.Phys.* 22,599(1954).
- 103) M.B.Rubin, R.R.Hart und N.A.Kuebler, *J.Chem.Phys.* 44,1803 (1966).
- 104) J.A.Berson, D.C.Tompkins und G.Jones,Jr., *J.Am.Chem.Soc.* 92,5799(1970).
- 105) R.D.Doepker, S.G.Lias und P.Ausloos, *J.Chem.Phys.* 43,3814(1965).
- 106) P.Autard, *J.Phys.Chem.* 76,3355(1972).
- 107) R.Srinivasan, *J.Am.Chem.Soc.* 81,5541(1959).
- 108) R.Srinivasan, *Adv.in Photochem.* 1,96(1963).
- 109) O.L.Chapman und D.S.Weiss, *Org.Photochemistry* 3,197(1973).
- 110) P.Dowd, A.Gold und K.Sachdev, *J.Am.Chem.Soc.* 92,5724(1970).
- 111) I.M.T.Davidson, *Quart.Rev.* 25,111(1971).
- 112) G.D.Mendenhall und K.U.Ingold, *J.Am.Chem.Soc.* 95,3422(1973).
- 113) S.W.Benson und H.E.O'Neal, *J.Phys.Chem.* 72,1866(1968).
- 114) G.R.Freeman, *Can.J.Chem.* 44,245(1966).
- 115) L.Salem und C.Rowland, *Angew.Chem.* 84,86(1972).
- 116) P.S.H.Bolman, I.Safarik, D.A.Stiles, W.J.R.Tyerman und O.P.Strausz, *Can.J.Chem.* 48,3872(1970).
- 117) *Zit 97*), S.837
- 118) H.Kristinsson und G.W.Griffin, *J.Am.Chem.Soc.* 88,378(1966).
- 119) J.D.Cox und G.Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970, S.150.

Lebenslauf

Hartmut Schneider

geboren am 8. März 1945 in Herzhausen/Eder

Eltern: Kurt Schneider, Friseurmeister

Lina Schneider, geb. Weirich

Ausbildung:

1951-1955	Volksschule in Frankenberg /Eder
1955-1964	Gymnasium Edertalschule Frankenberg
Febr. 1964	Reifeprüfung
1964-1966	Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg
Mai 1966	Diplom-Vorprüfung
1966-1969	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Okt. 1968	Diplom-Hauptprüfung
Seit Okt. 1968	Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. K. L. Kompa
Juli bis Okt. 1971	Mitarbeiter an einem Forschungsvorhaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Priv.-Doz. Dr. K. L. Kompa)
Seit April 1970	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

